Über Derivate substituierter Malonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im November 1906

von

Heinrich von Diesbach

aus Freiburg in der Schweiz.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1907.

Über Derivate substituierter Malonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im November 1906

von

Heinrich von Diesbach

aus Freiburg in der Schweiz.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1907.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Einhorn, auf dessen Veranlassung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. Ritter A. von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 9
Theoretischer Teil 19
Experimenteller Teil 50
I. Darstellung von Monoäthylthiobarbitursäure 50
Darstellung von Dimethylthiobarbitursäure 51
Darstellung von Dipropylthiobarbitursäure 52
Einwirkung von Amalgamen auf Thiobarbitursäuren . . . 52
Bisdiäthylmalonyläthantetramin 54
Diäthylmalonylmethylendiamin 56
Symmetrisches N-Dichloraldiäthylmalonamid 60
II. Einwirkung von Anilin und Phenylhydrazin auf Diäthylthiobarbitursäure 61
Diäthylmalonylphenylguanidin 61
Diäthylmalonylphenylaminoguanidin 62
III. Symmetrisches Tetramethyldiureïd der Diäthylmalonsäure . . 62
Symmetrisches Tetraäthyldiureïd der Diäthylmalonsäure . . . 64
Symmetrisches Diphenylmethyldiureïd der Diäthylmalonsäure . . 65
Diäthylmalonursäure 65
Einwirkung von Schwefelsäure auf Diäthylcarbonyldiharnstoff . . 66
IV. Dodekamolekulares Diäthylmalonsäureanhydrid 67
Tetramolekulares Anhydrid der Diäthylmalonsäure 77
Dodekamolekulares Dimethylmalonsäureanhydrid 78
Einwirkung von Äthylmalonylchlorid auf Pyridin 79
Einwirkung von Malonylchlorid auf Pyridin 80

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0035

Einleitung.

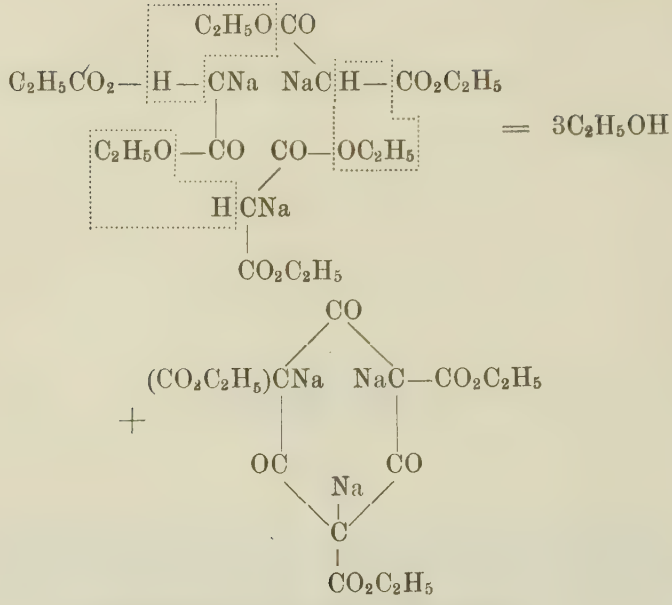
Einer der wichtigsten Körper der organischen Chemie ist ohne Zweifel der Malonester. Seine Bedeutung verdankt er der Eigenschaft, ein oder zwei an Kohlenstoff direkt gebundene Wasserstoffatome gegen Natrium vertauschen zu können; diese Natriumverbindungen sind von grofser Reaktionsfähigkeit und deshalb zum Aufbau zahlreicher Körper verwendbar.

So lassen sich durch Einwirkung von Jod auf Natriummalonester[1]) zwei Moleküle Malonester zu Äthan- und Äthylentetracarbonsäureester vereinigen. Die Verkettung von drei Molekülen Malonester, wie sie von A. von Baeyer[2]) durch Erhitzen der Natriumverbindung ausgeführt wurde, ermöglichte einen Übergang von der acyklischen zur cyklischen Körperreihe, die Darstellung des Phloroglucintricarbonsäureesters.

$$\begin{matrix}(C_2H_5COO)_2{=}CHNa \\ (C_2H_5COO)_2{=}CHNa\end{matrix} + J_2 = \begin{matrix}(C_2H_5COO)_2{=}CH \\ | \\ (C_2H_5COO)_2{=}CH\end{matrix} + 2NaJ$$

$$\begin{matrix}(C_2H_5COO){=}C{=}Na_2 \\ (C_2H_5COO)_2{=}C{=}Na_2\end{matrix} + 2J_2 = \begin{matrix}(C_2H_5COO)_2{=}C \\ \| \\ (C_2H_5COO)_2{=}C\end{matrix} + 4NaJ$$

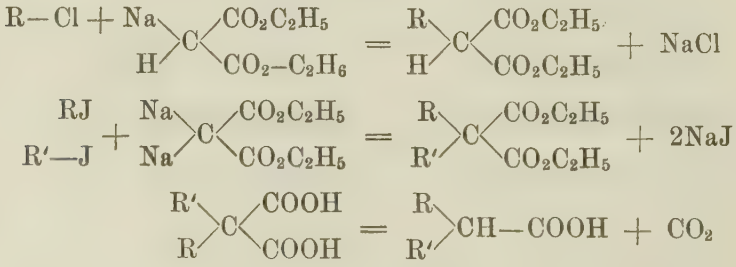
1) Bischoff, Ber. 16, 1046 [1883]; 17, 2781 [1884].
2) Ber. 18, 3454 [1885].



Natriumsalz des Phloroglucintricarbonester.

Diesen Beispielen der Kondensation von mehreren Malonestermolekülen stellt sich eine ungleich gröfsere Anzahl von Verbindungen an die Seite, welche durch Umsetzung des Malonesters mit anderen Körpern entstehen.

Die Wasserstoffatome lassen sich nämlich leicht gegen Alkyle vertauschen durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Natriummalonester, so dafs mono- und disubstituierte Malonsäuren gebildet werden können. Diese Säuren nun verlieren beim Erhitzen auf höhere Temperatur CO_2 und gehen in Essigsäurederivate über, eine Methode, die oft vorteilhafter ist als die Acetessigestersynthese:



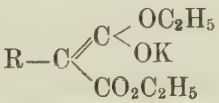
wo R und R′ Wasserstoff oder Alkyl sein können.

Die substituierten Malonsäuren und Essigsäuren haben für die Arzneimittellehre eine besondere Bedeutung gewonnen, seitdem Fischer und Dilthey[1]) ihre Kondensationsprodukte mit Harnstoff dargestellt haben, die, wie Fischer und von Mering[2]) zeigten, sich als wirksame Arzneimittel erwiesen, so z. B. das „Veronal" (Diäthylbarbitursäure) und das „Proponal" (Dipropylbarbitursäure). Der diesen Stoffen zugrunde liegende Körper ist die Barbitursäure, welche zuerst durch von Baeyer[3]) aus Dibrombarbitursäure durch Reduktion mittelst Natriumamalyam oder Jodwasserstoff gewonnen wurde. Ein Beispiel aus der Essigsäurereihe ist das von Fuchs[4]) dargestellte „Neuronal" (Diäthylbromessigsäureamid).

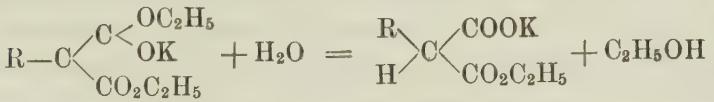
Bemerkenswerter Weise haben die am Kohlenstoff sitzenden Alkylreste einen grofsen Einflufs auf die Reaktionsfähigkeit der zwei Carboxyle der Malonsäure. Das zeigt sich vor allem bei der Verseifung der Ester.

Michael[5]) hat kürzlich die Verseifung der verschiedenen Malonester neuerdings studiert und gezeigt, dafs die Verseifbarkeit mit dem Eintritt der Substituenten träger wird.

Die Verseifung der Malonester durch Kalilauge erfolgt unter intermediärer Bildung von einem Kaliummalonester, welcher nach der tautomeren Formel die Struktur besitzt:



Wenn die Lösung des Alkalis sehr verdünnt ist, so spaltet sich mit Wasser leicht Alkohol ab und es entsteht ein Äthylesterkaliumsalz:



Ist die Alkalilösung aber konzentriert, so kann der Kaliummalonester weniger leicht oder nicht hydrolisiert werden durch Wasser und in

---

1) Ann. 335, 334 [1900].

2) Therapie der Gegenwart 1903 Heft 3. Über eine neue Klasse von Schlafmitteln.

3) Lieb. Ann. 130, 136 [1864].

4) Zeitschrift für angew. Ch. 17, 1505; C. B. 1904 II 1666.

5) J. für pr. Ch. 72, 537 [1905].

solcher Lösung mehr oder minder beständig sein. So wird der Unterschied in der Verseifbarkeit ein und desselben Esters einerseits durch verdünnte, anderseits durch konzentrierte Kalilauge verständlich. Die Beständigkeit der verschiedenen Ester resp. ihrer Kaliumverbindungen aber gegen verdünnte und konzentrierte Alkalilösung überhaupt wird von den Substituenten modifiziert.

Malonester selbst wird von Alkali jeder Konzentration zum Kaliumäthylsalz verseift. Monoäthylmalonester erleidet mit verdünntem Alkali die gleiche Umwandlung, wird aber von 25 proz. Alkalilösung schon sehr schwer angegriffen; Diäthylmalonester aber wird sowohl von konzentrierter, als auch von verdünnter Alkalilösung nur mehr langsam verseift, Dimethylmalonester wiederum etwas leichter.

Das verschiedene Verhalten der Malonester wurde von Michael nach dem sog. „positiv-negativen Satz“ erklärt. Nach dieser Hypothese nimmt man an, dafs negativ und positiv geladene Radikale existieren. Negative Radikale sind z. B.: CO—COOH, CHO, COOH, COOR, CH_2OH, CCl_3, positive: CH_3, $CH_3—CH_2$, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH$. Diese Radikale sind nicht alle gleich stark positiv oder negativ. Die Gruppe COOH z. B. ist stärker negativ als die Gruppe CH_2OH. Bei den positiven Radikalen wächst die Positivität mit der Zahl der Alkyle, d. h. mit der Gröfse der Kohlenstoffkette.

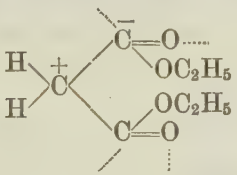
Betrachten wir nun eine Säure, so sehen wir, dafs sie aus einem positiven und einem negativen Radikal zusammengesetzt ist $\overset{+}{C}H_3—\overset{-}{C}OOH$. Die positive und negative Energie dieser Radikale werden sich aber nur neutralisieren, wenn sie von derselben Stärke sind. Ist das nicht der Fall, so bleibt freie Energie zugunsten der einen Gruppe übrig, in diesem Falle zugunsten der negativen Carboxylgruppe. Diese freie negative Energie kann leicht positive Elemente oder Gruppen wie $K.NH_3$ KOH anziehen und die „freie“ Energie wird in „gebundene“ übergeführt. Tritt in der Säure an Stelle von $\overset{+}{C}H_3$ die Gruppe

$$\overset{+}{C}\begin{matrix}<CH_3\\—CH_3\\>CH_3\end{matrix}$$

welche stärker positiv ist als die erstere, so wird sie die negative Energie der COOH-Gruppe mehr neutralisieren, die Säure wird also schwächer werden.

Bei der Verseifung eines Esters greift das Alkali diejenige Stelle im Molekül an, wo die meiste freie negative Energie vorhanden ist, also das ungesättigte Carboxyl der Carboxäthylgruppe.

Jede Änderung in der Konstitution des Moleküls, z. B. der Eintritt von Alkylresten, vergrößert die Positivität und wird folglich eine größere Neutralisierung der Atome des Carbonyls herbeiführen, daher eine Verwandlung von freier Energie in gebundene, welche Erschwerung der Verseifung zur Folge hat. Im Malonester bedingt die Anwesenheit von zwei Carboxäthylgruppen und ihre räumlich günstige Lage an freier negativer Energie reiche Carbonylgruppen.



Diese freie Energie wird von CC-Substituenten verschieden neutralisiert. Je größer die Alkylgruppen am Methylenkohlenstoff sind, desto positiver wird dieser und desto mehr neutralisiert er die freie Energie der Carboxäthylgruppen, die dann nur schwer mit dem positiven K reagieren können.

Nach dieser Hypothese läßt sich der Einfluß der Substituenten auf die Verseifungserscheinungen leicht erklären.

Auch bei den Malonylchloriden macht sich, wie wir später sehen werden, der Einfluß der Substituenten geltend.

Die verschiedenartige Beeinflussung der Malonsäure durch die Substituenten ist ferner deutlich erkennbar an der Art der Kondensationsprodukte der Malonsäure mit Harnstoff.

Malonsäure, Mono-methyl-, -äthyl- und Dimethylmalonsäure[1]) kondensieren sich leicht mit Harnstoff zu Barbitursäuren bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid.

Diäthylmalonsäure aber und höhere Homologe geben mit Harnstoff unter CO_2-Abspaltung Derivate der Diäthylessigsäure oder homologer Essigsäuren.[2])

Als Kondensationsmittel können auch Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid und rauchende Schwefelsäure dienen. Mit dem letztgenannten

1) Fischer und Dilthey, Ann. 335, 334 [1904]; Thorne, Journ. chem. Soc. 39, 545.

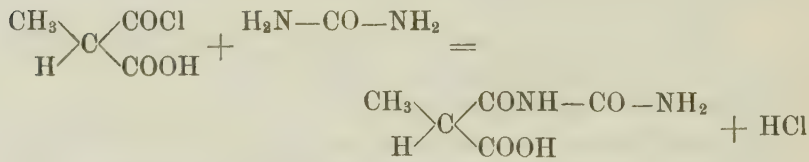
2) Ibid.

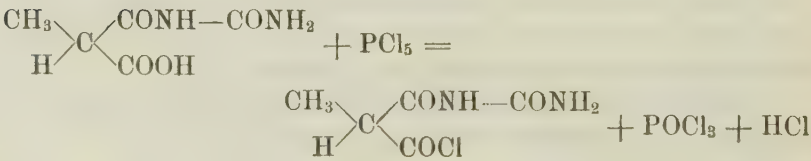
Kondensationsmittel gelang es Fischer und Dilthey[1]), sogar ein solierbares Zwischenprodukt zu erhalten, die Diäthylmalonursäure,

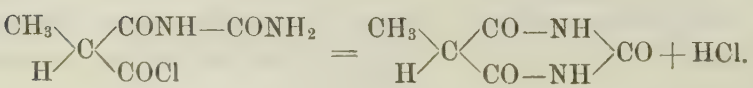
welche über den Schmelzpunkt erhitzt leicht unter CO_2-Abspaltung in Diäthylacetylharnstoff überging.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen nehmen die Autoren an, dafs zuerst das Halbchlorid der Malonsäure entsteht, welches Harnstoff bindet; die entstandene Ursäure wird bei den höheren Homologen zersetzt unter CO_2-Abspaltung; bei den Säuren, wo der Barbitursäurering sich noch bildet, ist die zweite $C\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix}$-Gruppe fester gebunden und kann weiter chloriert werden:

I.

II. 

III. 

IV. 

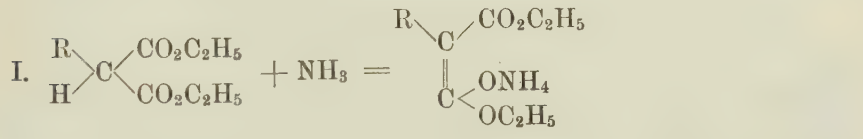
Wir werden auf diese Annahme später noch einmal zurückkommen.

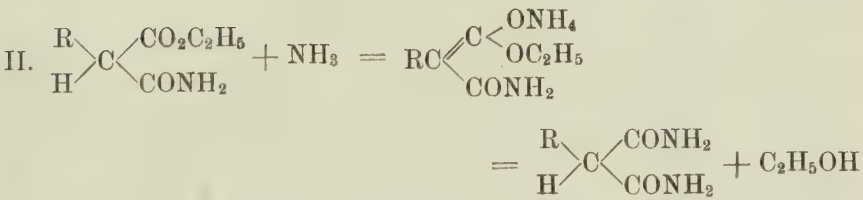
---

1) Ibid. 365.

Ferner haben Fischer und Dilthey[1]) konzentrierte wässerige Ammoniaklösung auf Malonester und substituierte Malonester einwirken lassen. Sie fanden, dafs die Bildung eines Diamides unter Abspaltung von Alkohol so lange leicht erfolgt, als noch ein Wasserstoffatom am Kohlenstoff vorhanden ist. Mit CC-Dimethylmalonäthylester aber wurden nach 30stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak bei 145° nur 2,6% der Theorie an Amid erhalten. Mit CC-Diäthylmalonäthylester fand überhaupt keine Umsetzung statt.

Zur Erklärung dieser Erscheinung nahmen die beiden Forscher an, dafs sich zuerst ein Ammoniumsalz bilde, dem sie die tautomere Formel gaben. Dieses Ammoniumsalz spaltet leicht Alkohol ab und dasselbe Spiel wiederholt sich am zweiten Carboxyl.





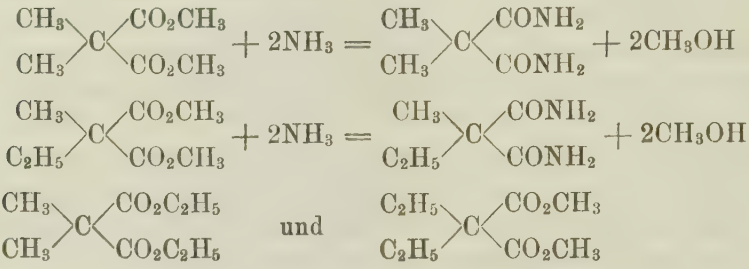
Selbstverständlich können die disubstitutierten Malonester nicht auf diese Weise reagieren.

Nun aber beobachtete Hans Meyer[2]) die merkwürdige Tatsache, dafs Dimethylmalonsäuredimethylester leicht mit wässerigem Ammoniak reagiert unter Bildung von Dimethylmalonamid in reichlicher Ausbeute. Auch Äthylmethylmalonsäuredimethylester gab eine reichliche Menge Amid. Dagegen wird Dimethylmalonsäurediäthylester oder Diäthylmalonsäuredimethylester gar nicht angegriffen.

---

1) Ber. 35, 845 [1902].
2) Wien, Monatshefte 1906. 31.

Es sind also zwei Äthylgruppen notwendig, um die Amidbildung zu verhindern.



geben mit wässerigem Ammoniak kein Amid.

Dieses Verhalten der Ester veranlafste Meyer[1]), auch das der entsprechenden Säurechloride zu studieren. Er fand, dafs Malonyl-Monomethyl- und Monoäthylmalonylchlorid gänzlich von Ammoniak zersetzt werden, während Dimethyl- und Diäthylmalonylchlorid in Amide verwandelt werden. Für Äthylmethylmalonylchlorid gibt er an, dafs man nur Äthylmethylacetamid bekomme; er liefs aber wahrscheinlich die Temperatur zu hoch steigen; denn Böttger[2]) erhielt unterhalb 20° in der Tat Äthylmethylmalonamid.

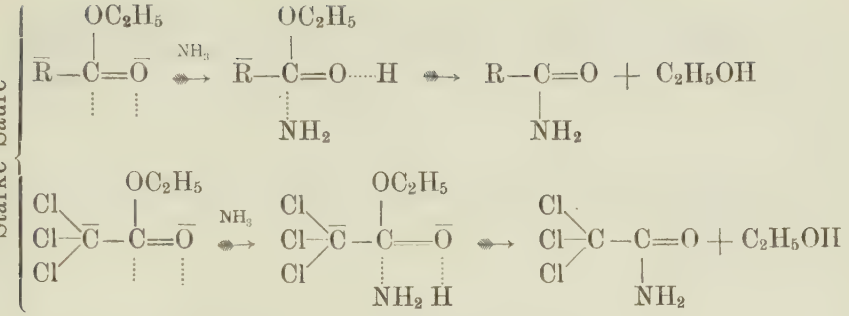
In der Essigsäurereihe stellt Meyer das Verhalten des Trichloressigesters dem des Trimethylessigesters gegenüber[3]). Während der erstere leicht mit Ammoniak unter Alkoholabspaltung reagiert, tut es der Trimethylessigester nicht mehr. Der Vergleich dieser Erscheinungen, die zum Teil mit der Annahme von Fischer und Dilthey nicht in Einklang zu bringen sind, veranlafste Meyer, die Amidbildung nach dem „negativ-positiven Satz“ von Michael in folgender Weise zu betrachten: Ist die Säure eine starke Säure, so ist die Absättigung der Valenzen der Carbonylgruppe eine geringe, Ammoniak addiert sich leicht unter Bildung eines Zwischenproduktes und bei weiterer Abspaltung von Alkohol entsteht Amid. Ist die Säure aber schwach, so sind die Valenzen der Carbonylgruppe stark abgesättigt und Ammoniak kann sich nicht addieren.

Folgendes Schema erläutert diese Betrachtungsart:

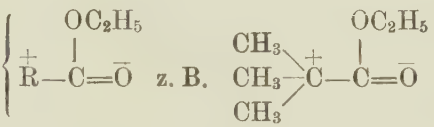
---

1) Ber. 39, 198 [1906].
2) C. B. I. 06. 1486.
3) Wiener Monatshefte 1906, 31.

Starke Säure



Schwache Säure

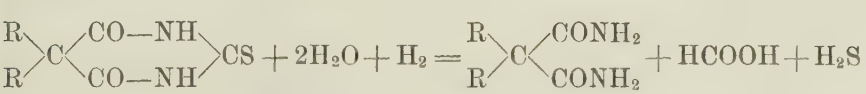


gibt kein Amid.

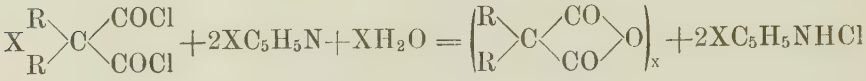
Diese Erklärungsweise könnte auf die Amidbildung in der Malonsäurereihe ausgedehnt werden, denn diese Säuren besitzen jede eine verschiedene Menge freier negativer Energie. Doch sagt Meyer: „Nicht nur die Qualität der mit dem Carboxylkohlenstoff verbundenen Reste beeinflufst die Fähigkeit des Esters, sich in Amid verwandeln zu lassen, sondern auch die Anordnung der Substituenten im Raume.“ Diese Hypothese von der freien Energie erscheint also Meyer zur Erklärung seiner Versuche nicht genügend, nach welchen zwei Äthylgruppen die Amidbildung verhindern, mögen sie beide am Methylenkohlenstoff oder an den Carboxylen der disubstituierten Malonester sitzen.

Um eine wirklich befriedigende Theorie in diesem komplizierten Gebiete der Raumerfüllung aufstellen zu können, wäre es wünschenswert, noch weitere Beispiele kennen zu lernen, an welchen der Einflufs der Substituenten in der Malonsäurereihe studiert werden könnte. Im Verlauf der folgenden Arbeit wurden zwei neue Beispiele aufgefunden.

Das eine Beispiel betrifft die Reduktion der Thiobarbitursäuren mit Amalgamen. Es wurde nämlich gefunden, dafs nur die CC-disubstituierten Barbitursäuren zu den entsprechenden Säureamiden reduziert werden und also der Einflufs der Substituenten noch in den Barbitursäuren fühlbar ist:



Das zweite Beispiel ist die Einwirkung von wässeriger Pyridinlösung auf Malonsäurechloride. Hier zeigte sich, dafs nur die CC-disubstituierten Säurechloride hochmolekulare Anhydride bilden können:



$X = 12$ oder 8.

Theoretischer Teil.

I. Einwirkung von Amalgamen auf Thiobarbitursäuren.

Läfst man Natriumamalgam auf Thioharnstoff einwirken, so wird derselbe nach Bernthsen kaum verändert.[1]) Symmetrischer Diphenylthioharnstoff gibt etwas Trithioformaldehyd.[2]) Ganz anders aber verhalten sich nach meinen Versuchen die Thiobarbitursäuren.

Die Versuche wurden angestellt mit Thiobarbitursäure, C-Monoäthyl-, CC-Dimethyl-, CC-Diäthyl- und CC-Dipropylthiobarbitursäure. Als Amalgame dienten 3 % Natrium-, Ammonium-, 1,3 % Calcium-, 2 % Magnesiumamalgam und auch amalgamiertes Aluminium.

Alle Amalgame wirken in derselben Weise, aber mit verschiedenen Ausbeuten. Am besten erwies sich Natriumamalgam, obwohl die verseifende Wirkung des entstandenen Alkali zu fürchten war.

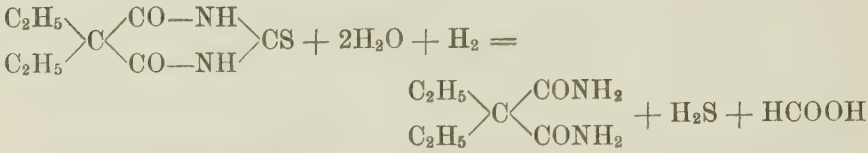
Wie gesagt, spielen die CC-Substituenten bei der Reaktion eine grofse Rolle.

In der gewöhnlichen Thiobarbitursäure scheint der Malonylrest keinen genügend grofsen Einflufs auf den Thioharnstoff auszuüben, um dessen Eigenschaften zu verändern. Der nascierende Wasserstoff greift die CS-Gruppe sehr schwer an; ist sie aber einmal angegriffen, so erleidet die Molekel eine so vollständige Zersetzung, dafs es nicht möglich war, ein einheitliches Zersetzungsprodukt zu isolieren. Ebenso verhält sich Monoäthylthiobarbitursäure. In diesen beiden Fällen läfst sich nicht einmal die Entstehung von Malonsäure resp. Monoäthylmalonsäure nachweisen.

1) Ann. 192, 55 [1878].
2) Merz u. Veith, Zeitschr. für Chemie 1869, 583.

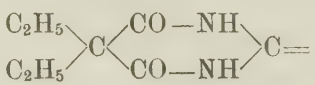
Ganz anders verhält sich Diäthylthiobarbitursäure. In wässeriger Lösung greift das Amalgam die CS-Gruppe spielend leicht an, wie die Entwicklung von H_2S erkennen läfst. Diese Gruppe ist durch den grofsen Molekelrest, der zwei Äthylgruppen enthält, sehr beweglich geworden. Ist sie aber angegriffen, so schützen diese Äthylreste die Molekel gegen weitere Zersetzung und es entsteht als Hauptprodukt der Reaktion Diäthylmalonamid (Sm. 224°) ungefähr in 63 % Ausbeute.

Der Prozefs ist folgender:



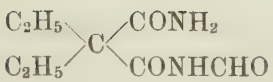
Bei dieser Reaktion tritt Ameisensäure auf.

Säuert man die von Quecksilber und Diäthylmalonamid filtrierte Flüssigkeit mit Phosphorsäure an und destilliert, so geht gegen Ende der Operation bei 105° ein Destillat über, das stark sauer reagiert. Diese Flüssigkeit ist verdünnte Ameisensäurelösung. Sie reduziert Permanganat in der Kälte, aus Silbernitratlösung oder Quecksilberchloridlösung scheidet sie beim Erwärmen Silber bzw. Calomel ab. Da Formaldehyd dieselben Reaktionen gibt, wurde noch das Verhalten der Lösung mit Quecksilberoxyd studiert. Dieses löst sich in Formaldehyd nicht, löst sich aber in der Kälte in Ameisensäurelösung, was in der Tat auch hier geschah; beim Erwärmen fiel HgCl und Hg met. aus. Nach Tollens[1]) gibt Phloroglucin und Salzsäure mit Formaldehyd eine weifse Trübung, die sich beim Erwärmen in dicke rote Flocken umwandelt. Diese Reaktion trat nicht ein. Der Vorgang der Reduktion der Diäthylthiobarbitursäure kann demnach folgendermafsen erklärt werden: Der Schwefel wird zuerst durch den Wasserstoff als H_2S eliminiert und es entsteht das ungesättigte Radikal

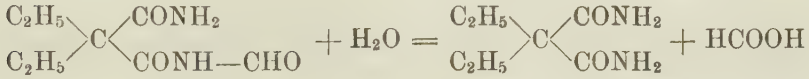


Dieses addiert Wasser unter Sprengung des Ringes und bildet ein Zwischenprodukt

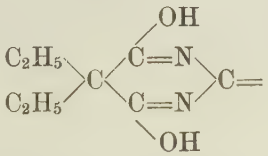
1) Ann. 299, 317 [1898].



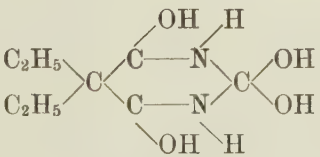
Dieses Produkt wird sofort hydrolisiert durch ein zweites Molekül Wasser und wird in Ameisensäure und Diäthylmalonamid gespalten.



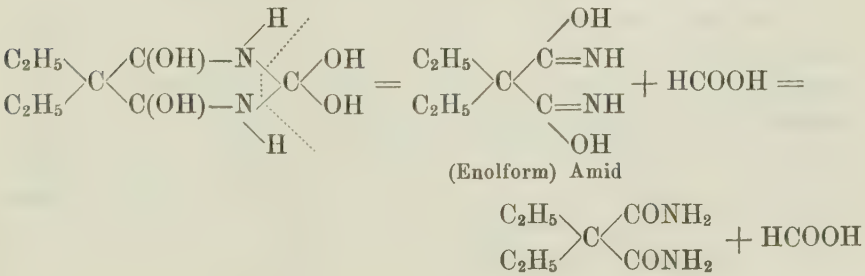
Wahrscheinlicher dürfte der Prozefs so verlaufen, dafs die Diäthylthiobarbitursäure, welche in Lösung wohl in der Pseudoform vorhanden ist, zuerst durch den nascierenden Wasserstoff den Schwefel als H_2S verliert und das Radikal



bildet, welches leicht 2 Mol. Wasser addiert und ein Additionsprodukt



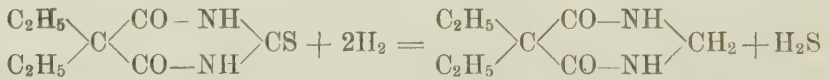
bildet; dieses Produkt mufs natürlich wegen der ungenügenden Sättigung der Valenzen des Kohlenstoffs höchst unbeständig sein und spaltet augenblicklich Ameisensäure unter Sprengung des Ringes ab und geht in das beständige Diäthylmalonamid über.



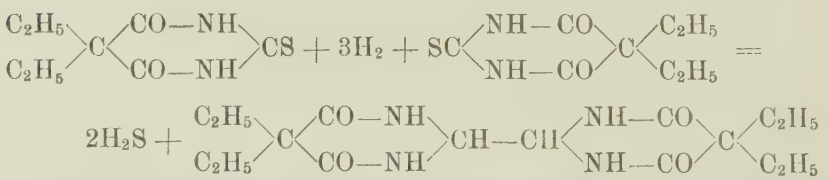
Für CC-Dipropylthiobarbitursäure ist der Vorgang ganz derselbe. Die Ausbeute beträgt sogar 66 % an Dipropylmalonamid. CC-Dimethylthiobarbitursäure bildet eine Zwischenstufe in ihrer Reaktionsfähigkeit. Das Schwefelatom wird zwar sehr schwer angegriffen, die zwei Methylgruppen genügen aber, den Methylenkohlenstoff des Malonylrestes vor weiterer Zersetzung zu schützen; es entsteht ebenfalls ein Amid, aber in einer Ausbeute von nur 10 %, während der gröfsere Teil der Dimethylthiobarbitursäure nicht angegriffen wird.

Aufser der Hauptreaktion, das heifst der Amidbildung, finden noch zwei Nebenreaktionen statt. Diese Nebenreaktionen bestehen in einer Reduktion; sie wurden bei der CC-Diäthylthiobarbitursäure studiert und auch bei der Dipropylverbindung die Entstehung ähnlicher Produkte nachgewiesen, aber nicht eingehender untersucht.

In diesen beiden Nebenprodukten ist das Kohlenstoffatom des Harnstoffes nicht eliminiert, nur der Schwefel ist durch Wasserstoff ersetzt:

I. 

Diäthylmalonylmethylendiamin

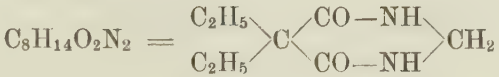
II. 

Bisdiäthylmalonyläthantetramin

Es handelt sich wohl um Nebenprodukte, nicht aber um Zwischenprodukte, da keiner dieser beiden Körper sich durch weitere Reduktion in Amid oder den anderen Körper überführen läfst.

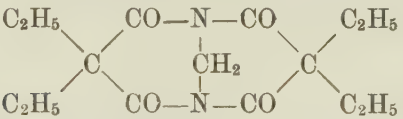
Der eine, bei 293° schmelzende Körper ist Diäthylmalonylmethylendiamin. Er findet sich in dem Filtrate des ausgeschiedenen Diäthylmalonamids und wird, da er die Fähigkeit besitzt ein unlösliches Quecksilberdoppelsalz mit $HgCl_2$ zu bilden, mittels Sublimatlösung aus der Mutterlauge abgeschieden. Die zweite, bei 340° schmelzende Verbindung, die sich als Bisdiäthylmalonyläthantetramin erwies, hat stark sauere Eigenschaften und wird deshalb durch Ansäuern des alkalischen Reaktionsgemisches nach der Reduktion isoliert.

Diäthylmalonylmethylendiamin (Sm. 293°). Dieser Körper, dem nach den Analysen und einer Molekulargewichtsbestimmung die Formel



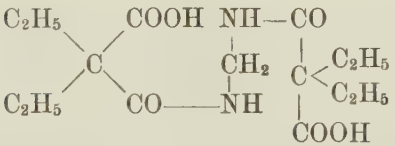
zukommt, besitzt schwach basische Natur, die ihn befähigt, ein Doppelsalz zu bilden: $C_8H_{14}O_2N_2 + HgCl_2$ (Sm. 215°—218°). Auch mit konzentrierten Säuren bildet er Salze, die aber nicht isolierbar sind, da sie von Wasser oder beim Stehen im Exsiccator schnell zersetzt werden. Einhorn und Mauermayer[1]) versuchten, einen solchen Körper darzustellen aus dem von ihnen entdeckten Methylendiamin $CH_2<^{NH_2}_{NH_2}$, bekamen aber aus Diäthylmalonylchlorid mit der alkalischen Methylendiaminlösung ein Gemisch von

I. Bisdiäthylmalonylmethylendiamin



(Sm. 130°) und

II. Bisdiäthylmalonylmethylendiamidsäure



(Sm. 189—190°)

Der Körper I ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Mineralsäuren, ist also vollständig neutral. Die schwache Basizität des Diäthylmalonylmethylendiamins nun hat wahrscheinlich ihren Grund darin, dafs noch ein Wasserstoffatom an jedes Stickstoffatom gebunden ist.

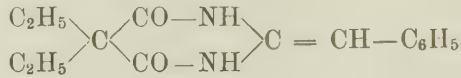
Es kann aus Sprit umkristallisiert werden, aus welchem es in glänzenden lichtbrechenden Pyramiden ausfällt, ist löslich in Äthylalkohol und Holzgeist, wenig in Äther, ziemlich in kaltem Wasser.

Von konzentrierten Säuren wird es in der Wärme gelöst und scheidet sich beim Erkalten als Diäthylmalonylmethylendiaminsalz der betreffenden Säure aus.

---

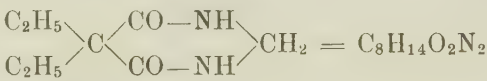
1) Ann. 343, 309 [1905].

Gegen konzentrierte Salpetersäure ist es selbst bei längerem Kochen beständig, ebenso gegen die Beckmannsche Mischung[1]) (30 g Kaliumbichromat, 25 g konzentrierte SO_4H_2 und 150 g H_2O). Die zwei Wasserstoffatome der Methylengruppe konnten auch nicht austreten, um mit Bittermandelöl eine Verbindung

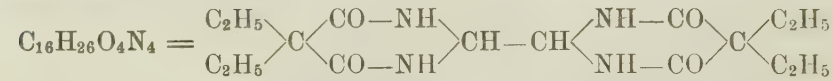


zu ermöglichen.

Dem **Bisdiäthylmalonyläthantetramin** (Sm. 340°) kommt stark saurer Charakter zu. Es ist löslich in Alkalien und wird von Säuren wieder ausgefällt. Kristallisiert man es dann aus Alkohol um, so bekommt man weifse glänzende Kristalle, die aber über 110° getrocknet an Gewicht verlieren (unter Verwitterung). Die bis zum konstanten Gewichte getrocknete Substanz stimmt auf eine Formel:



besser aber auf



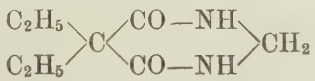
Die Kristallwasserbestimmung und die Analysen des kristallwasserhaltigen Produktes weisen auf eine Formel $C_8H_{14}O_2N_2 + H_2O$ oder besser $C_{16}H_{26}O_4N_4 + 2H_2O$ hin. Natürlich sind die Prozentwerte für beide Formeln sehr wenig verschieden.

Da der wasserfreie Körper in den üblichen Lösungsmitteln ganz unlöslich ist, so war ich gezwungen, zur Molekulargewichtsbestimmung mich der wasserhaltigen Verbindung zu bedienen. Ich bekam durch Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung in Eisessig und der Siedepunkterhöhung in Alkohol die Werte 177 und 197. Die einfache Formel $C_8H_{14}O_2N_2 + H_2O$ verlangt den Wert 188. Da ich es aber mit einem Hydrate zu tun hatte und der Körper aufserdem stark sauer ist, so könnte wohl hydrolytische Dissociation eingetreten sein, so dafs trotz der Annahme der doppelten Formel $C_{16}H_{26}O_4N_4 + 2H_2O$ nur ungefähr die Hälfte des verlangten Wertes (374) erhalten werden konnte (197).

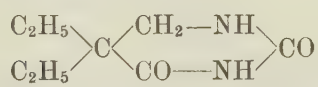
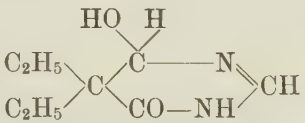
---

1) Ann. 250, 325 [1889].

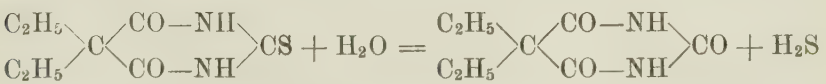
Dafs Molekulargewichtsbestimmungen Werte ergeben, die von dem berechneten Molekulargewicht verschieden sind, wurde schon in mehreren Fällen beobachtet, abgesehen von den niedrigeren Werten, die man in wässeriger Lösung infolge elektrolytischer Dissociation sehr häufig erhält. So gibt Chloralhydrat[1]), welches das Molekulargewicht 165,5 besitzt, in Eisessig eine Gefrierpunkterniedrigung, die einem viel niedrigeren Molekulargewicht entspricht; bei 0,266 % Verdünnung ergibt sich der Wert 109. Chloralalkoholat (Mol.-Gew. 193,5) gibt in Eisessig eine Erniedrigung des Gefrierpunktes, entsprechend dem Mol.-Gew. 139; diese Erniedrigung kann sogar bis zu dem Mol.-Gew. 100, d. h. die Hälfte des theoretischen Wertes wachsen. Acetal zeigt dieselbe Unregelmäfsigkeit. Die Formel



kann für das saure Produkt nicht in Betracht kommen, da sie für den bei 293° schmelzenden Körper wahrscheinlicher ist. Eine andere Formel wie

I.  oder II. 

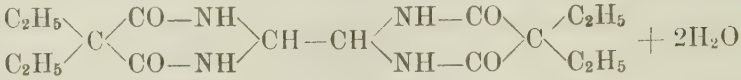
erscheint gleichfalls unwahrscheinlich; die erste, weil das Amalgam schwerlich eine der Malonylcarboxylgruppen reduzieren und gleichzeitig die CS- in CO-Gruppe verwandeln würde. Nach einer Privatmitteilung von Herrn Professor Dr. Einhorn findet zwar eine solche Umwandlung von CS in CO bei der Diäthylthiobarbitursäure statt, aber erst beim Kochen mit konzentrierten Säuren entstand Diäthylbarbitursäure.



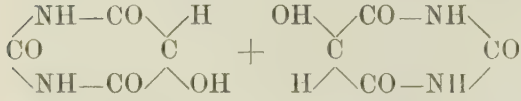
Nach der Formel II ist die Beständigkeit des Körpers gegen Oxydationsmittel (Kochen mit konzentrierter Salpetersäure oder Beckmannscher Mischung), denen die Hydroxylgruppe und die Doppel-

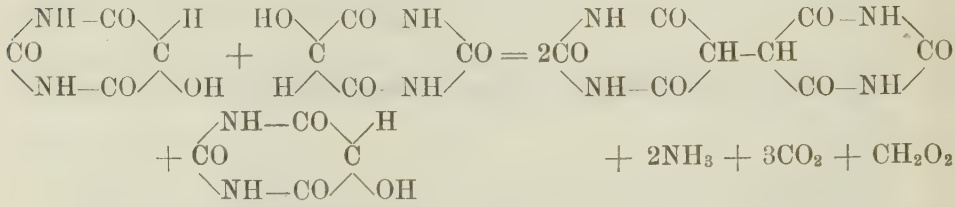
1) Beckmann, Zeitschr. für phys. Ch. [2] 1888, 726.

bindung nicht standhalten würde, nicht erklärlich. Die gröfste Wahrscheinlichkeit dürfte die doppelte Formel



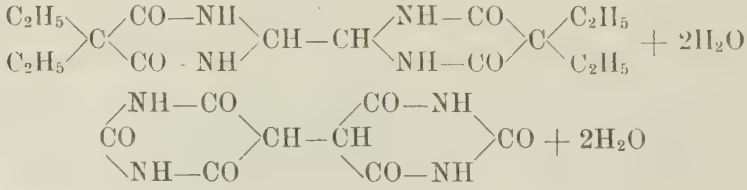
besitzen. Diese Verbindung hat gewisse Ähnlichkeit mit der Hydurilsäure, welche A. v. Baeyer[1]) aus Dialursäure durch Erwärmen mit Glyzerin als Lösungsmittel bekommen hat, wobei 1 Mol. Dialursäure zur Reduktion der vier anderen dient:





Die Hydurilsäure ist auch als Säure in Alkalien löslich, durch Säuren aber wieder fällbar. Aus konzentrierter Salzsäure fällt sie mit 2 Mol. Wasser, sonst mit 4 aq. heraus. Die zwei letzten Wassermoleküle verliert sie erst bei 140°. Der gefundene Körper verliert sein Wasser über 110° und zeigt dieselbe Löslichkeit in Alkalien.

Vergleichen wir die beiden Verbindungen nach ihrer Struktur, so sehen wir, dafs sie beide aus je zwei Komplexen mit ähnlichen Atomgruppen zusammengesetzt sind und 2 Mol. Wasser enthalten.



1) Ann. 127, 14 [1863].

Doch besteht eine ziemliche Verschiedenheit zwischen den beiden Körpern. Während sie nämlich gegen Reduktionsmittel und Alkalien auch gegen Erhitzung gleich beständig sind, wird die Hydurilsäure von Oxydationsmitteln leicht angegriffen, was bei der anderen nicht der Fall ist. Dieses Verhalten ist aber leicht erklärlich, denn die Hydurilsäure besitzt zwei unveränderte Harnstoffreste, die leicht angegriffen werden. Die Alkalisalze der Hydurilsäure geben mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die des anderen Körpers dagegen nicht. Man kann die sauren Eigenschaften der Hydurilsäure auf Rechnung der Reste CO—NH—CO setzen, die tautomer $-\overset{\diagup OH}{C}=N-CO$ reagieren können, denn diese Gruppen verursachen auch den sauren Charakter der substituierten Barbitursäuren. Doch reagiert auch das von Fischer und Dilthey[1]) dargestellte CC-Diäthylmalonylguanidin sauer, indem es ein durch Essigsäure zerlegbares Natriumsalz bildet. Ebenso verhält sich das später zu beschreibende Diäthylmalonylphenylguanidin

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO-NH \\ CO-NH \end{matrix}\!\!>\!C = NC_6H_5.$$

Es ist also zur Verursachung saurer Eigenschaften der Rest CO—NH—CO nicht unbedingt notwendig.

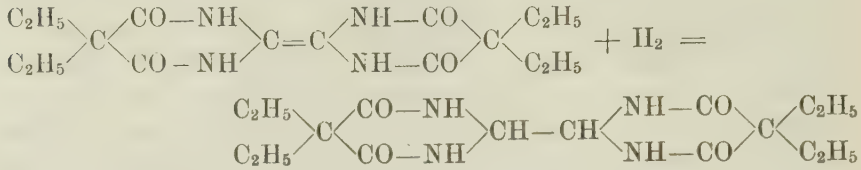
So kann man verstehen, dafs der fragliche Körper das Diäthylmalonyläthantetramin, trotz des Mangels einer solchen Gruppe, sauren Charakter besitzen kann. Es wurde auch versucht, das Natriumsalz der Verbindung zu isolieren. Es konnten aber für das erhaltene Produkt übereinstimmende Werte nicht gefunden werden. Der Mangel an Substanz verhinderte weitere Untersuchungen über die Konstitution des Körpers.

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf CC-Diäthylthiobarbitursäure kann also auf dreierlei Art vor sich gehen. Hauptprozefs ist die Amidbildung, indem die CS-Gruppe eliminiert wird (ung. 63%). Der zweite Prozefs ist Ersetzung des Schwefels durch zwei Atome Wasserstoff unter Bildung von Diäthylmalonylmethylendiamin (ca. 17%). Drittens könnte man annehmen, dafs der Schwefel eliminiert wird und die zwei ungesättigten Radikale

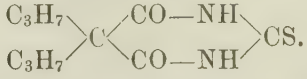
$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO-NH \\ CO-NH \end{matrix}\!\!>\!C=$$

1) Ann. 335, 352 [1904].

zu einem ungesättigten Produkte sich vereinigen, das durch nascierenden Wasserstoff in ein gesättigtes überginge (ca. 14%).

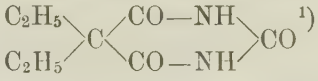


Dipropylthiobarbitursäure



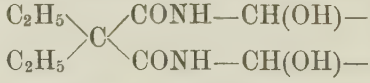
Auf diese Säure wirkt Amalgam wie auf Diäthylthiobarbitursäure. Die zwei Propylgruppen verursachen die leichte Angreifbarkeit des Moleküls und verhindern eine vollständige Zersetzung. Die Ausbeute an Amid ist noch etwas gröfser, als beim Diäthylmalonamid. Man bekommt ungefähr 66% an Dipropylmalonamid. Auch hier treten die beiden Nebenprodukte auf: Eine unschmelzbare saure Verbindung und eine basische, die mit $HgCl_2$ ein unlösliches Salz gibt. Sie wurden aber nicht weiter untersucht.

C-Diäthylbarbitursäure



Die gewöhnliche Diäthylbarbitursäure wird von Amalgamen nicht angegriffen; beim Stehen (in wässeriger Lösung) mit Amalgam erfolgt teilweise Verseifung in Harnstoff und Diäthylmalonsäure. Es ist also die Anwesenheit des Schwefelatoms notwendig, um den Angriff des nascierenden Wasserstoffes zu ermöglichen.

Symmetrisches N-Dichloraldiäthylmalonamid



Diesen Körper bekam ich, als ich versuchte, Diäthylmalonylmethylendiamin synthetisch darzustellen, um die zwei Nebenprodukte, die bei der Reduktion der Diäthylthiobarbitursäure entstehen, identifizieren zu können.

1) Fischer und Dilthey, Ann. 335, 337 [1904].

Zwei Wege waren mir schon in dieser Richtung verschlossen: Die Kondensation des Diäthylmalonylchlorides mit Methylendiamin, die nach Einhorn und Mauermayer nicht zum Ziel führen konnte, und der Umweg über die Methylolverbindungen.

Einhorn[1]) ist es gelungen, Säureamide und Formaldehyd in Reaktion zu bringen bei Gegenwart alkalisch oder sauer wirkender Kondensationsmittel. Die Reaktion vollzieht sich in folgendem Sinne:

$$R{-}CONHH + HO{-}CH_2OH = H_2O + R{-}CONH{-}CH_2OH.$$

Mineralsäuren verursachen weitere Kondensation:

$$\begin{matrix} R{-}CONHCH_2OH \\ R{-}CONHCH_2OH \end{matrix} = \begin{matrix} R{-}CONH \\ R{-}CONH \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + CH_2O + H_2O$$

wie es Einhorn[2]) bei dem Methylolbenzamid bemerkte. Das entstandene Methylendibenzamid hatte schon Pulvermacher,[3]) ohne die Methylolverbindung zu isolieren, direkt dargestellt.

Das einfachste Ausgangsmaterial wäre unter den zahlreichen, von Einhorn und seinen Schülern entdeckten Methylolverbindungen das symmetrische N-Dimethyloldiäthylmalonamid gewesen. Einhorn und Sprüngerts[4]) hatten aber schon versucht, sei es durch Erwärmen des Produktes für sich oder durch Kochen seiner salzsauren Lösung einen Ring zu schliefsen, aber erfolglos.

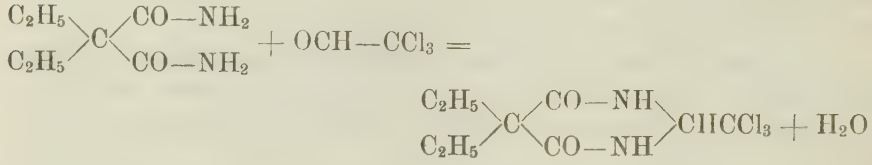
$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO{-}NHCH_2OH \\ CO{-}NHCH_2OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO{-}NH \\ CO{-}NH \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + CH_2O + H_2O$$

Sie bekamen aber die Dimethylolverbindung des Methylenbisdiäthylmalonamids

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CONHCH_2OH \\ CO{-}NH \end{matrix}\!\!>\!CH_2$$
$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO{-}NH \\ CO{-}NHCH_2OH \end{matrix}$$

1) Ann. 343, 209 [1906].
2) D.R.P. 148669 [1903].
3) Ber. 25, 311 [1892].
4) Ann. 343, 272 [1905]; vergl. auch Sprüngerts Dissertation, München 1905.

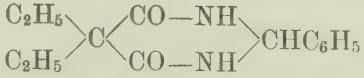
Es blieb mir nur übrig, Diäthylmalonamid mit einem anderen Aldehyd zu kondensieren, z. B. mit Chloral:



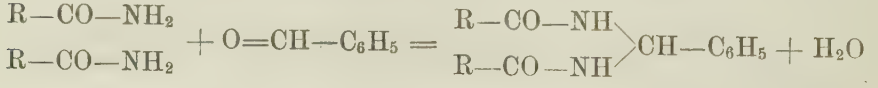
und dann die CCl_3-Gruppe abzuspalten.

Es ist bekannt, dafs Chloral, Bromal und andere halogenhaltige Aldehyde mit Säureamiden zu Verbindungen zusammentreten vom Typus[1]) $R—CH(OH)—NHCOR'$. Statt der erwarteten Ringbildung bekam ich diese Reaktion, als ich Diäthylmalonamid für sich oder mit Kondensationsmitteln auf Chloral oder Chloralhydrat in der Wärme einwirken liefs.

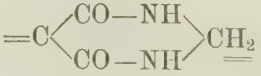
Das symmetrische N-Dichloraldiäthylmalonamid bildet ein in Wasser unlösliches weifses Pulver, das aus Sprit umkristallisiert bei 178° schmilzt und in seine Komponenten Chloral und Diäthylmalonamid zerfällt. Da Chloral die gewünschte Reaktion nicht gab, so versuchte ich aus Bittermandelöl und Diäthylmalonamid einen ringförmigen Körper zu bekommen.



Jedoch blieben alle in dieser Richtung angestellten Versuche erfolglos, obwohl Roth[2]) Acetamid und Benzamid in entsprechender Weise mit Benzaldehyd zur Reaktion gebracht hatte.



Aus allen diesen Fällen geht hervor, dafs gegen die ringförmige Atomgruppierung



eine gewisse Spannung im Molekül vorhanden sein mufs. Das ist um so merkwürdiger, als im Gegenteil eine grofse Neigung zur Bildung

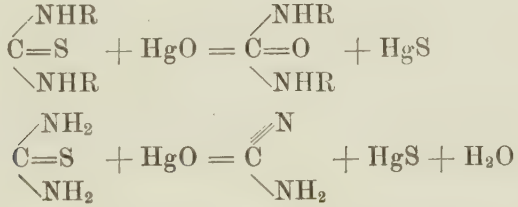
1) Schiff, Ber. 10, 168, 1786 [1877]; Pinner, Ann. 179, 40 [1875].
2) Ann. 154, 74 [1870].

des Barbitursäureringes existiert, wie wir später im dritten Teile dieser Arbeit sehen werden.

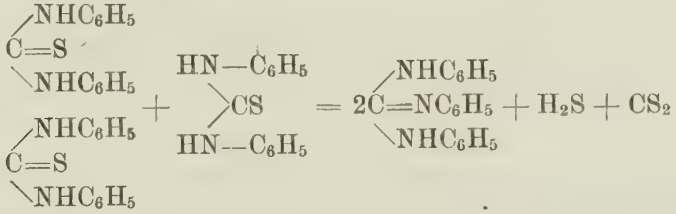
Ob hiebei die CC-Substituenten eine Rolle spielen, läfst sich vorderhand nicht beurteilen, da für diese Erscheinungen noch zu wenig Beispiele bekannt sind.

II. Über Kondensationen von Diäthylthiobarbitursäure mit Anilin und Phenylhydrazin.

Am Kohlenstoff gebundener Schwefel zeigt eine gewisse Reaktionsfähigkeit. Vor allem kann er mittelst Quecksilber- oder Bleioxyd durch Sauerstoff ersetzt werden, wie es bei den disubstituierten Thioharnstoffen vorkommt.[1]) Es kann bei dieser sog. Entschweflung auch ein Molekül Wasser abgespalten werden wie bei der Bildung von Cyanamid aus Thioharnstoff[2]):



Ganz eigentümlich ist die Fähigkeit des Schwefels der >C=S-Gruppe, durch den Imidrest =NR ersetzt zu werden, sei es direkt, sei es unter Anwendung von entschwefelnden Mitteln. Diese Beobachtung machten Merz und Weith[3]), als sie aus Diphenylthioharnstoff und Kupfer bei 150°—200° Triphenylguanidin erhielten. Bei diesem Prozefs liefert ein Molekül Diphenylharnstoff durch Zersetzung das nötige Anilin für die zwei anderen Moleküle:



1) Hoffmann, Ber. 2 [1869] 600.

2) Volhard, Journ. für prakt. Chemie [2] 9, 25 [1874].

3) Zeitschrift für Chemie 1868, 513.

Hoffmann[1]) konnte durch Einwirkung von Jod und Anilin auf Diphenylthioharnstoff denselben Körper darstellen:

$$\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ C{=}S \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + H_2N{-}C_6H_5 + J_2 = \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ C{=}NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + 2HJ + S$$

Er konnte sogar beim Erhitzen der beiden Komponenten allein bis zum Siedepunkte des Anilins direkt Triphenylguanidin bekommen:

$$\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ C{=}S \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + H_2NC_6H_5 = \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ C{=}NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + H_2S.$$

Bei den meisten anderen Thioharnstoffen mufs man sich des Bleioxydes, Quecksilberoxydes oder der Quecksilbersalze bedienen, um den Schwefel leichter auszutreiben.

Hoffmann[2]) bekam zum Beispiel aus Diäthylharnstoff und Diäthylamin mit HgO Triäthylguanidin, Tiemann[3]) aus Diphenylthioharnstoff und Naphtylamin, in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd gekocht, Diphenylnaphtylguanidin, Forster[4]) bekam Triphenylguanidin aus Quecksilberphenylammoniumchlorhydrat und Diphenylthioharnstoff:

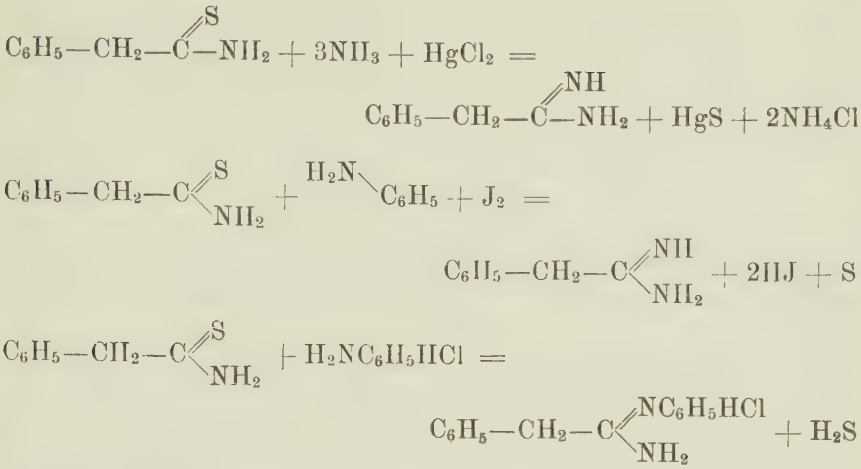
I. $$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>C{=}S \overset{+PbO}{+} H_2NC_{10}H_7 = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>C{=}NC_{10}H_7 + H_2O + PbS$$

II. $$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>C{=}S + Hg{=}\overset{H}{\underset{Cl}{N}}{-}C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>C{=}NC_6H_5HCl + HgS$$

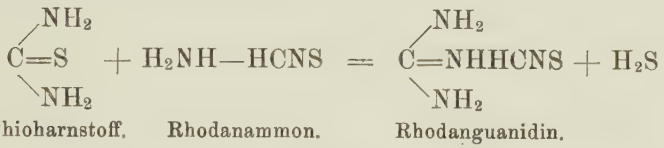
Bernthsen[5]) dehnte diese Entschweflungsmethode auf die von ihm studierten Thiamide aus, indem er diese Thiamide auf Ammoniak, Anilin oder andere Basen einwirken liefs unter Anwendung von Jod, Oxyden, Quecksilbersalzen oder dem salzsauren Salze der Base:

---

1) Ber. 2, 455 [1869].
2) loc. cit.
3) 3, 7 [1870].
4) Ber. 7, 294 [1874].
5) Ann. 184, 340 [1877].

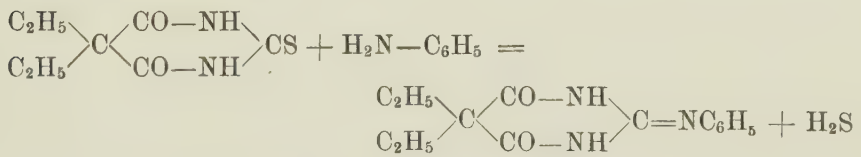


Es sei noch erwähnt, dafs die Umwandlung von Thioharnstoff in Guanidin[1]) bei hoher Temperatur auch auf eine Entschweflungserscheinung zurückzuführen ist: Rhodanammonium setzt sich teilweise in Thioharnstoff um, und diese zwei Körper geben dann bei 200°:



Thioharnstoff. Rhodanammon. Rhodanguanidin.

Es frug sich also, ob der Schwefel der Thiobarbitursäurereihe sich auch wie der des Thioharnstoffes verhalten würde. Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Diäthylthiobarbitursäure mit Anilin, so entweicht H_2S und es vollzieht sich ein ganz analoger Vorgang wie bei den Thioharnstoffen:



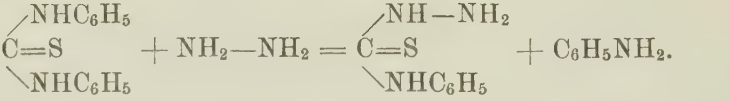
Das entstandene Diäthylmalonylphenylguanidin (Sm. 253°) kristallisiert aus Alkohol in glänzenden weifsen Nadeln. Es hat die saueren Eigenschaften der Diäthylthiobarbitursäure und des von Fischer und

1) Volhard, Journ. für pr. Ch. [2] 9, 15 [1874].

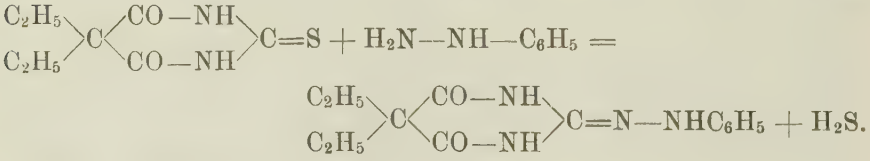
Dilthey[1]) entdeckten Diäthylmalonylguanidins behalten, denn es löst sich in Alkalien und wird von Säuren niedergeschlagen; doch bildet es nicht mit starken Mineralsäuren Salze wie die letztgenannte Verbindung.

Bemerkenswert ist, dafs die Kondensation ohne Anwendung von Entschweflungsmitteln vor sich geht, was in der Thioharnstoffreihe nur für Diphenylthioharnstoff der Fall war. Diese Beweglichkeit des Schwefels in der Diäthylthiobarbitursäure, die auch nach einer Privatmitteilung des Herrn Prof. Einhorn der Dimethylthiobarbitursäure zukommt, wäre wieder dem Einflusse der zwei Alkylgruppen zu verdanken, wie es bei der Einwirkung von Natriumamalgam der Fall war. Auch mit Thiobarbitursäure wurden Versuche angestellt. Sie bildet aber mit Anilin ein Salz, das beim Erwärmen auf höhere Temperatur nicht ganz entschwefelt wird. Die Versuche wurden nicht weiter verfolgt. Vielleicht reagiert Thiobarbitursäure wie die niedrig substituierten Harnstoffe und läfst sich nur bei Anwendung von Entschweflungsmitteln ganz mit Anilin kondensieren.

Aufser Anilin wurde auch Phenylhydrazin zur Kondensation verwendet. Nach Busch[2]) verhält sich Hydrazin gegen Diphenylthioharnstoff in der Weise, dafs unter Verdrängung eines phenylierten Ammoniakrestes Phenylthiosemicarbazid entsteht.



Diäthylthiobarbitursäure aber liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin bei 120—130° Diäthylmalonylphenylaminoguanidin:

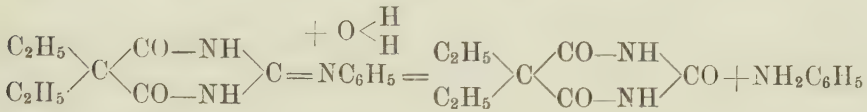


Es bildet aus Alkohol umkristallisiert schwach gelbsichtige Nadeln, die bei 215° schmelzen. Es löst sich in Alkalien und färbt dabei die Lösung intensiv blau, die Farbe geht aber bald in zwiebelrot über;

1) loc. cit.
2) Ber. 33, 1058 [1900].

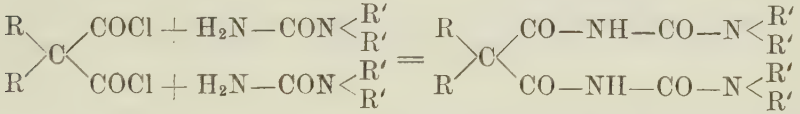
versetzt man diese Lösung mit Alkohol, so fällt das Natriumsalz als blaues Pulver aus.

Diäthylmalonylphenylguanidin geht wie auch Diäthylmalonylphenylaminoguanidin beim Kochen mit Mineralsäuren unter Abspaltung der Imidgruppe in Diäthylbarbitursäure über.

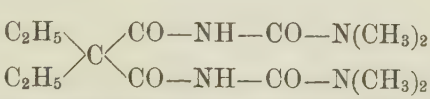


III. Über Diureïde der Diäthylmalonsäure.

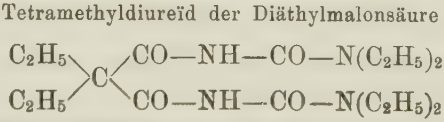
Bekanntlich gibt Diäthylmalonylchlorid beim Erwärmen mit Harnstoff Ringschluſs unter Bildung von Diäthylbarbitursäure.[1]) Wenn man aber asymmetrische Harnstoffe dazu verwendet, so kann, da die zwei Wasserstoffatome einer Amidogruppe durch Alkyl ersetzt sind, Ringschluſs nicht erfolgen. Zwei Harnstoffmoleküle reagieren dann auf ein Diäthylmalonylchlorid unter Abspaltung von Salzsäure und man bekommt als Endprodukt ein Diureïd der Diäthylmalonsäure



Die Reaktion vollzieht sich beim Erhitzen der Komponenten auf Wasserbadtemperatur oder etwas über 100°, sei es für sich, oder unter der Einwirkung von Pyridin als Kondensationsmittel. Indem ich as-Dimethyl-as-Diäthyl[2]) und as-Phenylmethylharnstoff[3]) anwandte, bekam ich drei neue Diureïde:



Symmetrisches Tetramethyldiureïd der Diäthylmalonsäure (Sm. 158°).

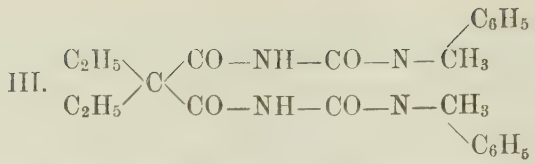


Symmetrisches Tetraäthyldiureïd der Diäthylmalonsäure (Sm. 125°).

1) Ann. 335, 337 [1904].

2) Franchimont, Recueil des trav. chim. des Pays Bas [2] 122, [3] 222.

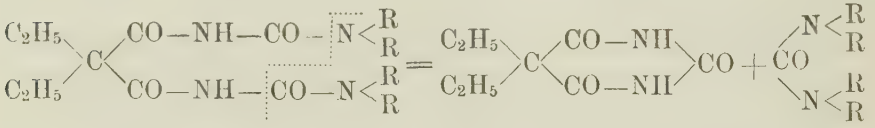
3) Gebhardt, Ber. 17, 2095 [1884].

III. 

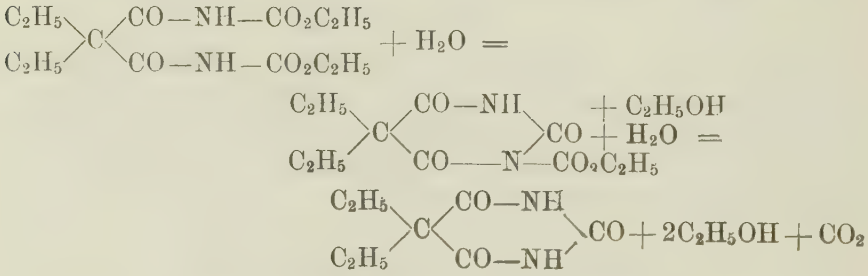
Symmetrisches Diphenylmethyldiureid der Diäthylmalonsäure (Sm. 172°).

Diese Körper zeigen Löslichkeit in Alkalien und werden von Säuren niedergeschlagen. Diese Eigenschaft ist wohl auf die zwei Wasserstoffatome der Gruppen —CO—NH—CO— zurückzuführen, da der Imidrest zwischen stark negativen Gruppen sitzt.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Gemische von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure erfolgt Ringschluſs in quantitativer Ausbeute zu Diäthylbarbitursäure.



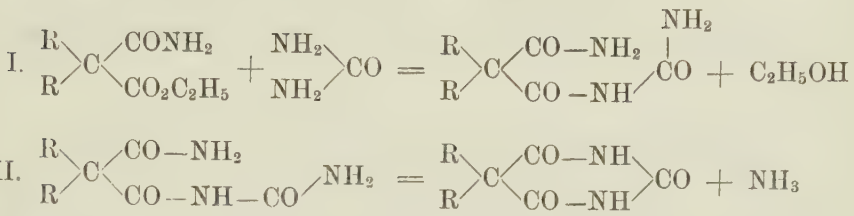
Diese Neigung zur Ringbildung zeigen mehrere ähnliche Verbindungen. Traube[1]) bekam auch Diäthylbarbitursäure, indem er Diäthylmalonylurethan mit Alkalien, Säuren oder Natriumalkoholat erwärmte:



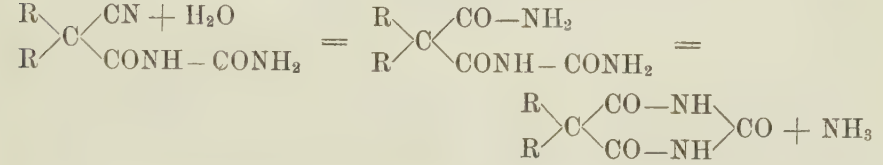
Ebenso fanden Conrad und Zart[2]) in ihrer Arbeit über Iminodialkylmalonylalkylharnstoffe, daſs Diäthyl- und Dipropylmalonaminsäureester mit Natriumalkoholat und Harnstoff unter Abspaltung von Ammoniak Barbitursäuren geben. Die erste Hälfte der Reaktion zeigt nur die gewöhnliche Einwirkung des Natriumäthylates auf Harnstoff

1) D.R.Pat.-Ansp. T. 10008 IV/120 [1905].
2) Ann. 340, 350 [1905].

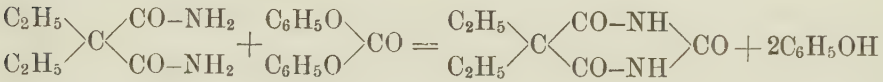
und Malonester. Aus der zweiten Phase aber erhellt die Neigung zur Ringbildung:



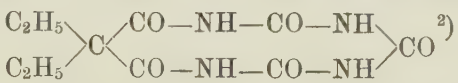
Ferner[1]) können die Dialkylcyanacetylharnstoffe durch Säuren in Dialkylmalonylharnstoffamide umgewandelt werden, welche mit konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze ebenfalls Barbitursäuren liefern.



Ein weiteres Beispiel ist die von Einhorn gefundene, von den Höchster Farbwerken technisch verwertete Synthese der Diäthylbarbitursäure aus Diäthylmalonamid und Phenolcarbonat:



Merkwürdigerweise aber gibt Diäthylmalonylcarbonyldiharnstoff



nach v. Heyden weder beim Erwärmen mit 50 % Schwefelsäure, noch nach eigenen Versuchen mit rauchender Schwefelsäure, Diäthylbarbitursäure.

Jedenfalls besteht eine eigenartige Verschiedenheit zwischen den zwei Ringsystemen

---

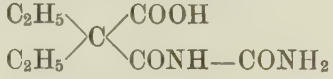
1) Franz. Pat. 354, 452 [1905] E. Merck.

2) D.R.P. 165, 224, Juli 1904, Ch. Fabr. v. Heyden A.-G., Radebeul b. Dresden.

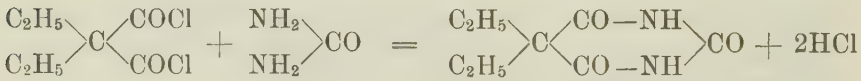
von denen das zweite bis jetzt noch nicht durch direkten Ringschlufs synthetisch erhalten wurde.

Diäthylmalonylchlorid und Harnstoff in Pyridinlösung.

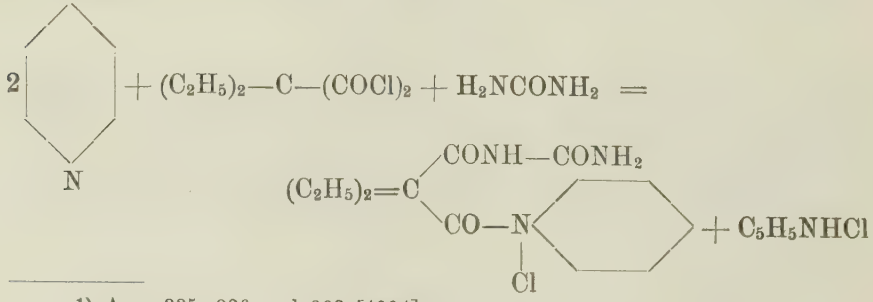
Tropft man unter Kühlung 1 Mol. Diäthylmalonylchlorid in eine Lösung von 1 Mol. Harnstoff in Pyridin, so bekommt man beim Ansäuern der Flüssigkeit einen Körper, der aus Wasser umkristallisiert, bei 160° schmilzt, und alle Eigenschaften der von Fischer und Dilthey[1]) beschriebenen Diäthylmalonursäure



besitzt. Wird aber die Reaktion auf dem Wasserbade ausgeführt, so tritt Ringschliefsung ein, und das Endprodukt ist Diäthylbarbitursäure, also dasselbe, wenn man nur das Chlorid mit Harnstoff erwärmt.[2])

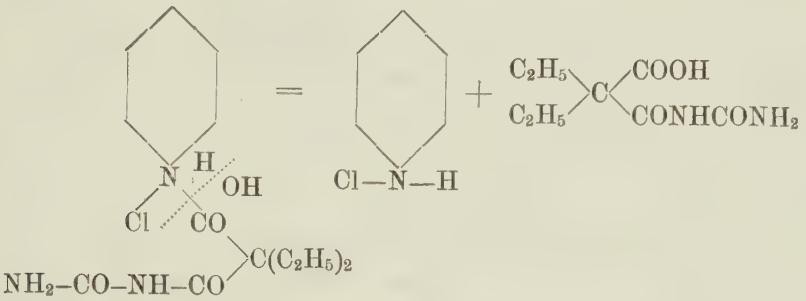


Im folgenden Abschnitte dieser Arbeit wird von der Einwirkung von Pyridin auf Säurechloride die Rede sein. Ich werde also hier diese Einwirkung nicht eingehender besprechen. Dieser Versuch macht es aber wahrscheinlich, dafs sich ein Additionsprodukt an Pyridin gebildet hat, bei welchem Chlor und Carbonyl am tertiären Pyridinstickstoff sitzen, während die zweite COCl-Gruppe mit Harnstoff reagiert.

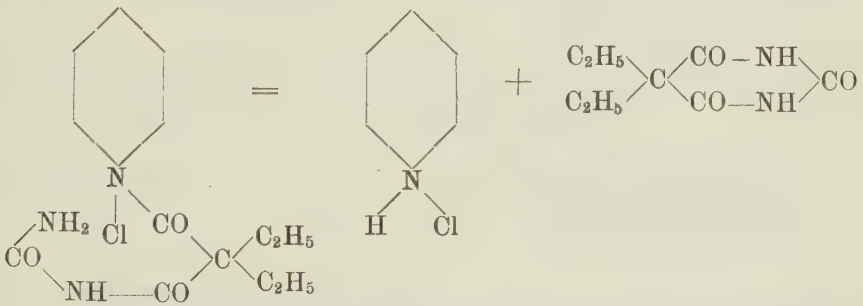


1) Ann. 335, 336 und 362 [1904].
2) ibid. s. 341.

Durch Annahme, dafs sich ein solches Pyridinadditionsprodukt bildet, werden die beiden Vorgänge leicht erklärlich. Beim Ansäuern zersetzt sich das Additionsprodukt durch Hydrolyse:



Wird es aber erwärmt, so schliefst sich der Ring und es entsteht Diäthylbarbitursäure:



Diese Entstehungsart der Diäthylbarbitursäure veranlafste mich zu dem Versuche, direkt Diäthylmalonsäure unter Anwendung von Phosgen in Pyridinlösung auf Harnstoff einwirken zu lassen.

Einhorn[1]) hat in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, dafs die meisten Reaktionen, die sich mit Phosgen nur bei höherer Temperatur durchführen lassen, in Anwesenheit von Pyridin schon bei gewöhnlicher Temperatur eintreten. Bei diesen Reaktionen bildet das Pyridin mit Phosgen ein Additionsprodukt, welches sein Phosgen äufserst reaktiv abspalten kann. Dieses Produkt, das sog. „Pyridinchlorcarbonyl"

---

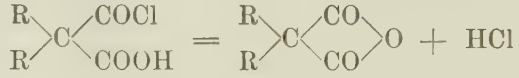
1) Einhorn und Hollandt, Ann. 301, 95 [1898]; Einhorn 300, 152 [1898]; Einhorn und Mettler, Ber. 35, 3647 [1902]; Einhorn, Cobliner und Pfeiffer, Ber. 37 106 [1904].

wurde sogar isoliert als ein in zitronengelben Nadeln kristallisierender Körper von der Formel[1]) $C_5H_5\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}}—CO—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}}—C_5H_5$ (Bayer & Co., Elberfeld).

Da Phosgen imstande ist, Säuren in Säurechloride zu verwandeln, so konnte man erwarten, daſs man durch Einwirkung von Pyridin und Phosgen auf Diäthylmalonsäure und Harnstoff ohne Isolierung des Säurechlorides Diäthylbarbitursäure erhalten würde; diese Hoffnung ging nicht in Erfüllung. In der Kälte trat keine Reaktion ein, in der Hitze bildete sich Diäthylacethylharnstoff, wie es Fischer und Dilthey auch mit Phosphoroxychlorid erhielten. Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Diäthylmalonsäure in Pyridin konnte man erwarten, daſs das Säurechlorid entstehen würde. Lieſs ich aber diese Lösung auf Harnstoff einwirken, so trat keine Kondensation ein.

Dieses Verhalten ist vielleicht darauf zurückzuführen, daſs Phosgen das Halbchlorid der Diäthylmalonsäure erzeugt, welches unter Abspaltung von Salzsäure in ein Anhydrid übergeht.

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} COCl \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O + HCl$$



Das Anhydrid reagiert wie wir im folgenden Abschnitte sehen werden mit Harnstoff nicht.

IV. Über Diäthyl- und Dimethylmalonsäureanhydride.

Die Einwirkung von tertiären Basen auf Säurechloride ist Gegenstand schon zahlreicher eingehender Untersuchungen gewesen. Vor allem hat Wedekind[2]) das Verhalten der tertiären Basen in einer Reihe von Abhandlungen besprochen und es in vier Fälle zusammengefaſst, von denen die folgenden zwei für die vorliegende Arbeit von Interesse sind:

1. Starke Säurehaloide und starke Tertiärbasen liefern unter Abscheidung des Hydrochlorides der Base chlor- und stickstofffreie Kon-

---

1) Centr.-Bl. 1900, II, 460, 930; 1901, I, 428, 429.

2) Ber. 39, 1631 [1906], 34, 2070 [1901]; Ann. 323, 246 [1903], 318, 99 [1901].

densationsprodukte, welche meistens die dreifache Molekulargröfse des Säurehaloides —HCl besitzen. Propionylchlorid z. B. gibt

$$3CH_3—CH_2CO—Cl + 3C_5H_5N = (CH_3—CH=CO)_3 + 3C_5H_5NHCl$$

Eine Ausnahme bildet das Acetylchlorid[1]), welches Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$, also einen Körper von der vierfachen Molekulargröfse gibt:

$$4C_5H_5N + \begin{matrix} CH_3—C=O \\ | \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} COCl \\ | \\ | \end{matrix} =$$

$$CH_3—COCl + CH_3 + ClCOCH_3$$

$$CH_3—C—O—CO$$

$$\| \quad | \qquad + 4C_5H_5NHCl$$

$$C—CO—CH—COCH_3$$

Bei diesen Reaktionen entstehen als Zwischenprodukte die sog. Ketene $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!C=C=O$. Solche Ketene sind neulich von Staudinger und Klever[2]) isoliert worden. Diese Autoren liefsen Bromisobutirylbromid in Essigesterlösung auf Zinkspäne einwirken; es entstand unter heftiger Reaktion Dimethylketen und Zinkbromid.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!\begin{matrix} C—COBr \\ Br \end{matrix} + Zn = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C=C=O + ZnBr^2$$

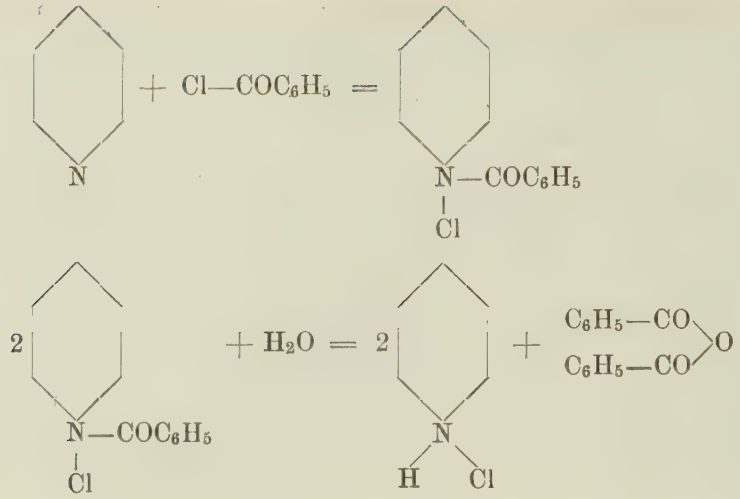
Dimethylketen bildet eine bei —20° haltbare gelbe Flüssigkeit, die sich aber bei Zimmertemperatur in ein Polymeres umwandelt, welches identisch ist mit dem von Wedekind und Weifswange[3]), aus Isobutirylchlorid und Triäthylamin dargestellten Diketon $[(CH_3)_2—C—CO]_2$.

2. Wenn nur träge Reaktion mit tertiären Basen eintritt, so entsteht bei Anwesenheit von Feuchtigkeit Säureanhydrid. Dieser Fall wird uns am meisten beschäftigen.

Minunni[4]) liefs Benzoylchlorid auf Pyridin einwirken, versetzte mit etwas Wasser und erhielt so Benzoësäureanhydrid. Er nahm die Bildung eines quaternären Ammoniumsalzes als Zwischenprodukt an, so dafs der Prozefs folgendenmafsen vor sich ginge:

---

1) Dennstedt und Zimmermann, Ber. 19, 76 [1886].
2) Ber. 39, 968 [1906].
3) Dissert. Tübingen [1904].
4) Gazz. chim. ital. 22 II 213 [1892].



Zwei Jahre später teilte Denninger[1]) mit, wahrscheinlich ohne die Arbeit Minunnis zu kennen, dafs er aus Benzoylchlorid mit Pyridin und calc. Soda beim Eingiefsen des Reaktionsproduktes in Wasser auch Benzoësäureanhydrid bekommen habe. Weiterhin hat Knoll & Co.[2]) eine Darstellungsweise von gemischten Anhydriden aus Säurechlorid und Säure mittelst Pyridin patentieren lassen.

$$R{-}CO{-}Cl + R'{-}COOH + C_5H_3{-}N = C_5H_5NHCl + R{-}COOOC{-}R'$$

Dieser Vorgang ist nur ein Spezialfall der Reaktion von Säurechloriden mit der Hydroxylgruppe bei Anwesenheit von Pyridin, welche von Einhorn[3]) zu einer eleganten Methode ausgearbeitet und als eine Reaktion von allgemeiner Bedeutung gezeigt wurde. So liefsen sich von Einhorn und Hollandt auch Guayacol, Eugenol und β-Naphtol benzoylieren. Selbst in saurer Lösung und in der Kälte zu acylieren erlaubt diese Methode, indem man als Lösungsmittel Eisessig mit etwas Pyridin verwendet[4]).

Inzwischen ist die Benzoylierung sauerstoffhaltiger Verbindungen unter Anwendung von Pyridin häufig ausgeführt worden, z. B. von Claisen[5]), welcher mittels dieser Methode den Benzoylrest an dem

1) Journ. für prakt. Chem. 50, 479 [1894].
2) D.R.P. Nr. 117, 267.
3) Einhorn und Hollandt, Ann. 301, 95 [1898].
4) ibid.
5) Ann. 291, 110 [1896]; Ber. 31, 1023 [1898].

Ketonsauerstoff des Acetessigesters addieren konnte, während bei der Behandlung von Natracetessigester mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung die Benzoylgruppe an Kohlenstoff gebunden wird.

Es wird meistens bei diesen Reaktionen angenommen, dafs ein Zwischenprodukt durch Addition des Säurechlorides an die tertiäre Base entsteht. Wedekind[1]) jedoch sagt, dafs starke Säurehaloïde und starke tertiäre Basen kein solches Zwischenprodukt geben können. Solche Zwischenprodukte sind aber mehrfach isoliert worden, z. B. das Pyridinchlorcarbonyl, von welchem wir vorher sprachen.

Eckstein[2]) liefs Acetylchlorid auf Chinolin einwirken und erhielt bei Anschlufs von Feuchtigkeit farblose Kristalle, die er zur Analyse bringen konnte. Die Analysenwerte stimmten auf ein Additionsprodukt von Acetylchlorid an Chinolin. Mit Benzoylchlorid und Chinolin bekam er ebenfalls ein Additionsprodukt, welches sogar im Vakuum destilliert werden konnte. In trockenem Zustande bleiben diese Produkte monatelang unverändert, es bildet sich kein salzsaures Chinolin.

Ein Additionsprodukt dieser Art ist auf keinen Fall beständig, wenn Wasser zugegen ist.

Wasserhaltiges Pyridin gibt mit Säurechloriden Anhydride:

$$\begin{matrix} R{-}COCl \\ R{-}COCl \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O + 2C_5H_5N = \begin{matrix} R{-}CO \\ R{-}CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2(C_5H_5NHCl)$$

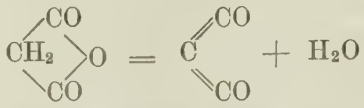
Wedekind[3]) stellte nach dieser Methode Isobuttersäure-, Brompropionsäure-, Zimtsäure- und Phenylessigsäureanhydride dar. Er mischte das Chlorid mit Pyridin in ätherischer Lösung und setzte Wasser hinzu.

Da man in allen Lehrbüchern den Satz findet, dafs Anhydride der Malonsäure nicht existenzfähig sind, war es nun von Interesse, das Verhalten von Malonsäurechloriden einer Untersuchung zu unterziehen. In derselben Zeit entdeckten Diels und Wolf[4]) das „Kohlensuboxyd“ C_3O_2 durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Malonester:

$$\begin{matrix} & CO_2C_2H_5 \\ CH_2 & \\ & CO_2C_2H_5 \end{matrix} = 2C_2H_4 + 2H_2O + C_3O_2$$

1) loc. cit.
2) Ber. 39, 2155 [1906].
3) Ber. 34, 2070 [1901].
4) Ber. 39, 690 [1906].

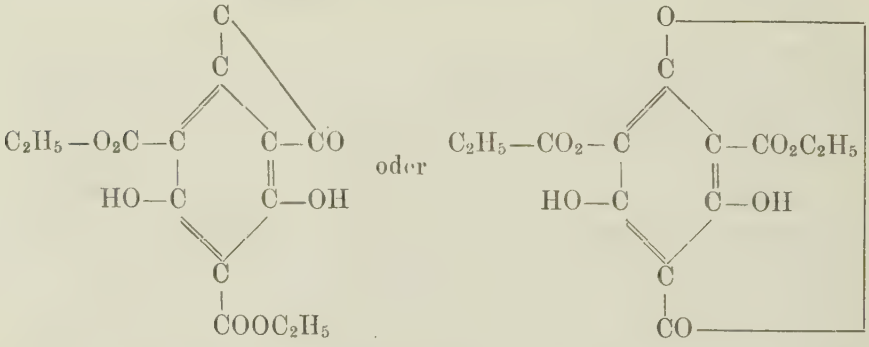
Kohlensuboxyd, eine bei 7° siedende Flüssigkeit, ist wohl Malonsäureanhydrid minus Wasser



Zwar verhält es sich wie ein wirkliches Anhydrid der Malonsäure, indem es mit Wasser sofort diese Säure gibt, mit Ammoniak Malonamid und mit Salzsänre sogar Malonylchlorid.

Ferner fanden diese Forscher, dafs das Kohlensuboxyd sich leicht in ein rotbraunes Polymeres umwandelt, welches dieselbe empirische Zusammensetzung besitzt $[C_3O_2]_x$. Ein anderes kohlenstoffärmeres Polymeres bildet sich unter Verlust von CO, wenn man das Kohlensuboxyd erwärmt. Dieser Körper besitzt dann die empirische Formel C_4O_3 und erweist sich als identisch mit dem von Brodie[1]) dargestellten und auch von Berthelot[2]) beschriebenen C_4O_3, welches sie durch Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Kohlenoxyd erhielten.

Merkwürdig ist auch, dafs nach Leuchs[3]) beim Erhitzen von Malonesterchlorid $CH_2{<}^{COCl}_{CO_2C_2H_5}$ auf 120°—130° unter Entwicklung von HCl zwei braune Körper entstehen. Der eine bei 175° schmelzende erwies sich als:



Der andere, welcher nur in Alkalien löslich und unschmelzbar war, gab Analysenwerte, welche nicht auf eine Formel stimmen konnte, nämlich C = 50,0 %, H = 2,3 %.

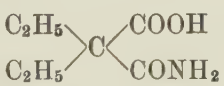
1) Ann. 169, 270 [1873].
2) Bull. soc. chim. [2] 26, 101 [1876].
3) Ber. 39, 2641 [1906].

Trägt man nun unter Kühlung Malonylchlorid in eine ätherische Pyridinlösung ein und tropft dann etwas Wasser zu, so bekommt man ebenfalls Ausscheidung eines braunen Körpers. Dieser ist aber kein Anhydrid der Malonsäure, da er mittels Alkalien nicht in diese Säure umgewandelt wird. Es besteht aus einem Gemische; ein Teil kann durch Extrahieren mit Xylol entfernt werden und gibt gelbe Kristalle, die bei 190°—195° schmelzen, enthält aber Kohlenstoff und Wasserstoff sogar in der gleichen Portion in verschiedenen Verhältnissen. Ein anderer in Xylol unlöslicher Teil löst sich nur in Alkalien und starken Säuren und ist unschmelzbar. Er gab bei der Verbrennung verschiedene Analysenwerte. Diese Werte scheinen ziemlich mit denen übereinzustimmen, die der zweite von Leuchs beschriebene Körper aufwies [C = 48,85 H = 2,62 Leuchs C = 50,00 H = 2,3]. Auf Polymere des Kohlensuboxyds konnte wegen der Anwesenheit von H nicht geschlossen werden.

Monoäthylmalonylchlorid verhält sich gegen Pyridin und Wasser wie Malonylchlorid. In diesem Falle aber sind die Zersetzungsprodukte flüssig und können nie gut von etwas Äthylmalonsäure und von dem Pyridin getrennt werden, um identifiziert zu werden.

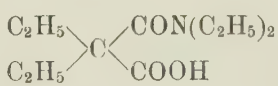
Ganz anders verhält sich Diäthylmalonylchlorid: Tropft man es unter Umrühren in eine wässerige Pyridinlösung ein, so scheidet sich bald ein voluminöser gelblicher Körper aus, der nach dem Behandeln mit verd. Soda, Salzsäure und Wasser auf die empirische Formel $C_7H_{10}O_3$ stimmt.

Dieses amorphe Anhydrid liefert mit Natronlauge in der Kälte Diäthylmalonsäure, mit Ammoniak neben dieser Säure Diäthylmalonamid und Diäthylmalonamidsäure



Sm. 146°,

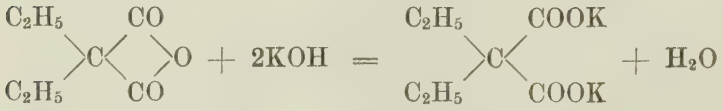
welche in derselben Zeit von Conrad[1]) beschrieben wurde. Mit Diäthylamin entstehen bei niederer Temperatur aufser Diäthylmalonsäure Diäthylmalondiäthylamidsäure

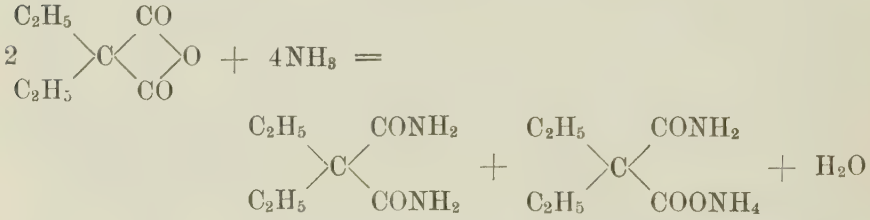


1) Ann. 340, 349 [1905].

(lange Prismen Sm. 88°—90° unter CO_2-Entwicklung) und auch etwas Diäthylessigsäurediäthylamid [1]), eine schwach nach Menthol riechende Flüssigkeit (Sd. 108° bei 12 mm). Mit Natriumalkoholat in der Wärme bildet das Anhydrid Diäthylmalonester und Diäthylmalonestersäure. Mit Harnstoff reagiert es nicht.

Alle diese Reaktionen zeigen wohl den Anhydridcharakter dieser amorphen Verbindung:





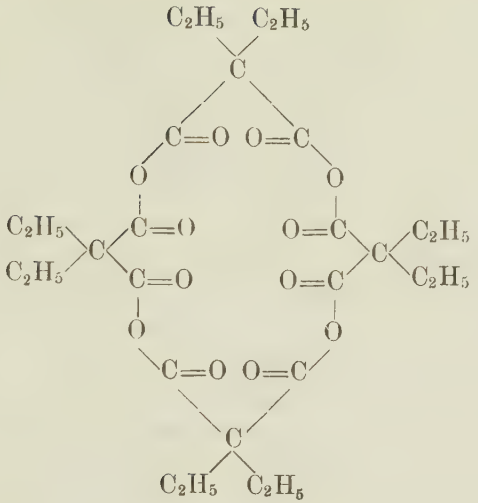
Eigentümlich ist das Verhalten des Anhydrids beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol oder Essigester. In diesem Falle zersetzt sich ein Teil des Anhydrids und gibt Kohlensäure und Diäthylessigsäureanhydrid.

Ein anderer Teil aber verwandelt sich in einen schönen, aus der Lösung in rhombischen Tafeln kristallisierenden Körper, der wieder die empirische Formel $C_7H_{10}O_3$ besitzt und bei 220° schmilzt. Dieses zweite Anhydrid reagiert viel träger als das erste; durch Alkalien wird es nur langsam verseift, mit Ammoniak und Diäthylamin gibt es nur mit Mühe Amid und Diäthylmalonamidsäure. Über den Schmelzpunkt erhitzt destilliert es unter geringer Zersetzung über.

Es war also von der größten Wichtigkeit, die Molekulargröße der zwei Anhydride kennen zu lernen. Krioskopische Bestimmungen lieferten überraschende Resultate. Die kristallisierte Modifikation (Schm. 220°) gab nur einen Wert $(C_7H_{10}O_3)_4$ (Ber. 568 gef. 569,4 und 541,5). Sie ist also tetramolekular. Seiner Beständigkeit zufolge kann dieses Anhydrid als ringförmig angenommen werden. Seine Strukturformel wäre folgende:

---

1) Vergl. D.R.P. 127889.



Das amorphe bei 85° schmelzende Anhydrid gab in Benzol den Wert $(C_7H_{10}O_3)_{12}$ (Ber. 1704 gef. 1771 und 1740) in Äthylenbromid ebenfalls $(C_7H_{10}O_3)_{12}$ (Ber. 1704 gef. 1769); in Nitrobenzol aber bekam ich den Wert $(C_7H_{10}O_3)_8$ (Ber. 1136 gef. 1162 und 1139).

Er zeigt sich also dodeka- und oktomolekular.

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch Indigo. Nach den Versuchen von Vaubel[1]) und von Beckman und Gabel[2]) verursacht Indigo in Anilin und Phenol eine Erniedrigung des Gefrierpunktes, an der sich eine monomolekulare Formel berechnen läfst. In Paratoluidin aber zeigt sich Indigo dimolekular. Bei der Bestimmung der Siedepunktserhöhung in diesen Lösungsmitteln auch in Paratoluidin ergeben sich Werte, welche alle den Indigo monomolekular erscheinen lassen.

Auch die Temperatur der Lösung kann von Einflufs auf die Molekulargröfse sein.

So gibt z. B. das von Piloty[3]) dargestellte Dimethyl-2,5-nitroso-2-hexan $(CH_3)_2{=}C(NO){-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}(CH_3)_2$ in Benzol das dopppelte Molekulargewicht, wenn man es bei niedriger Temperatur gelöst hat, wobei seine Lösung farblos ist. Hat man aber das Benzol beim Lösen etwas erwärmt, so ist die Lösung blau gefärbt und die Gefrierpunktserniedrigung entspricht dem einfachen Molekulargewichte.

---

1) Ber. 39, 3588 [1906]; Ch. Zeitung II 25, 725 [1901].
2) Ber. 39, 2611 [1906].
3) Ber. 31, 456 [1898].

Daraus mufs, nach Piloty, der Schluſs gezogen werden, daſs diese Verbindung im festen Zustande dimolekular ist und daſs der Übergang aus dem festen weifsen in den flüssigen blauen bei Temperaturerhöhung von einer Dissociationserscheinung begleitet ist.

Wenn sich auch für die Bestimmung der Konstitution dieses Anhydrides sichere Anhaltspunkte nicht in genügender Menge vorfinden, so steht doch nach seinen chemischen Eigenschaften folgendes fest:

1. Es liegt eine Verbindung vor, welche einmal oder mehrere Male die Gruppe CO—O—CO enthält, welche je zwei mit Äthylgruppen beladene Kohlenstoffatome verbindet.

2. Es existiert jedoch keine freie Diäthylessigsäuregruppe, da die Verseifung nur Diäthylmalonsäure liefert.

Das aus acht und zwölf Molekülen bestehende Anhydrid stellt das Doppelte und Dreifache des tetramolekularen Komplexes dar. Man kann daher annehmen, daſs sie aus zwei bzw. drei locker miteinander verbundenen Komplexen $(C_7H_{10}O_3)_4$ entstanden sind, aber leicht wieder zerfallen in das beständigere vierfache unter teilweiser Zersetzung.

Es frägt sich nun: Wie könnten diese tetramolekularen Gruppen zu zweien oder zu dreien miteinander verbunden sein?

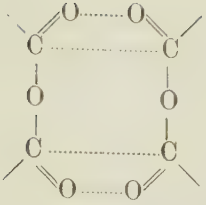
Vielleicht lieſse sich diese Anhydridbildung nach der Theorie der Partialvalenzen von Thiele[1]) erklären. Nach dieser Theorie ist in jeder Doppelbindung die Affinitätskraft nicht als völlig von der doppelten Bindung verbraucht anzusehen, sondern es bleibt an jedem Atom ein Affinitätsrest, Partialvalenz genannt, übrig.

Diese Theorie hat so viel Anwendungen gefunden, daſs sie als hinreichend bekannt vorausgesetzt werden darf uud nicht weiter ausgeführt zu werden braucht.

Wenn wir das tetramolekulare Anhydrid ins Auge fassen, so sehen wir, daſs in demselben CO-Gruppen enthalten sind, die man sich in Anwendung der Thieleschen Theorie wohl folgendermafsen gebunden denken kann:

---

1) Ann. 306, 87 [1899].



Wie auch die Bindung zwischen den Komplexen beschaffen sein mag, jedenfalls ist sie eine ziemlich lockere, nachdem sie von dem Lösungsmittel so stark beeinflufst wird.

Es sei noch hier bemerkt, dafs auf ähnliche Weise auch andererseits mehrfach molekulare Anhydride gefunden wurden:

Richard B. Earle und H. Louis Jackson[1]) erhielten aus 3-5-Dichlorsalicylchlorid unter Anwendung von Pyridin in siedendem Chloroform ein inneres Anhydrid von der Formel $(C_6H_2Cl_2OCO)_4$, das bei 330° schmolz und sehr langsam verseifbar ist [Ähnlichkeit mit $(C_7H_{10}O_3)_4$].

3-5-Dibromsalicylsäure gab mit Pyridin in Acetonlösung bei —10° ein Heptasalicyd $(C_6H_2Br_2OCO)_7$. Doch ist zweifelhaft, ob die erhaltene Verbindung einheitlich ist, da sie zwischen 123° und 223° schmilzt und durch Lösungsmittel verändert wird. [Ähnlichkeit mit $(C_7H_{10}O_3)_{12}$].

Dimethylmalonylchlorid verhält sich wie Diäthylmalonylchlorid: es gibt mit verdünnter Pyridinlösung ebenfalls ein weifses Pulver, das bei 145—148° unter Zersetzung schmilzt. Wir sehen hier wieder den Einfluſs der Substituenten. Hier bildet wieder Dimethylmalonsäurechlorid einen Übergang: Es bildet ein Anhydrid, das gleichfalls ein dodekamolekulares Polymeres ist. Dieses Anhydrid ist aber nicht imstande, in ein vierfaches Polymeres überzugehen; beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln entsteht etwas Dimethylessigsäureanhydrid und Dimethylmalonsäure. Gegen Wasser ist es viel empfindlicher und wird leicht verseift, mit Ammoniak bildet es wohl Dimethylmalonamid, aber keine Dimethylmalonamidsäure.

Der Einfluſs der beiden an C gebundenen Methylgruppen auf das Molekül ist also nicht so grofs, dafs dadurch die Verseifung in dem Mafse verzögert würde wie durch zwei Äthylgruppen.

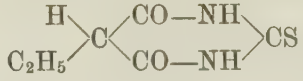
1) Centr.-Bl. 1906 I 929.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Amalgamen auf Thiobarbitursäure und ihre Homologen.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Thiobarbitursäure wurde nach dem Verfahren von Michael[1]) gewonnen: Man bringt eine heifse alkoholische Lösung von Sulfoharnstoff zu alkoholischem Natriummalonester, filtriert das entstandene Natriumsalz der Thiobarbitursäure ab, setzt mit HCl die Säure in Freiheit und kristallisiert aus Wasser um. Die Diäthylthiobarbitursäure wurde mir von den Farbwerken vorm. Meisler Lucius und Brüning in Höchst dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Die anderen noch unbekannten Säuren, nämlich die Monoäthyl-, Dimethyl- und Dipropylthiobarbitursäure, stellte ich selber dar. Die beiden letztgenannten Verbindungen wurden kurze Zeit darauf in einem Deutschen Reichs-Patent beschrieben.

Monoäthylthiobarbitursäure.



3 g Monoäthylmalonester werden im Rundkolben mit einer Lösung von 1,2 g Natrium in 40 g absolutem Alkohol vermischt, wodurch ein weifser Niederschlag des Natriumsalzes des Esters entsteht. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade erwärmt und 1,6 g trockener gepulverter Thioharnstoff hinzugefügt; man hält die Temperatur vier Stunden lang auf 80°, destilliert dann den gröfsten Teil des Alkohols

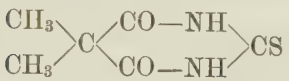
1) Journ. pr. Ch. [2] 35, 456 [1887].

ab und läfst erkalten; nach dem Verdünnen mit Wasser, wobei klare Lösung entsteht, säuert man mit HCl an. Die Monoäthylthiobarbitursäure fällt als rosa gefärbte Masse aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Kochen mit Tierkohle erhält man die Säure in Form von schwach gelb gefärbten Nadeln (Sm. 192° uncorr.). Dieser Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, mehr in warmem, leicht in siedendem Sprit. Alkalien lösen ihn leicht, Säuren fällen ihn aber aus dieser Lösung. Die Ausbeute bei dieser Darstellung beträgt 43,6 % der Theorie.

Analysen: I. 0,1960 g Subst. gaben 0,3015 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.
II. 0,1520 g Subst. gaben 22,2 cm^3 N bei 14° und 721 mm.
III. 0,3205 g Subst. gaben 0,4376 g SO_4Ba.

Ber. auf $C_6H_8O_2N_2S$:	Gefunden:
C 41,86 %	41,95 %
H 4,65 %	4,70 %
N 16,28 %	16,30 %
S 18,60 %	18,75 %

Dimethylthiobarbitursäure.

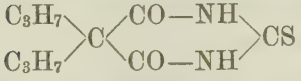


1,2 g Natrium werden in 40 g absolutem Alkohol gelöst, 3 g Dimethylmalonester hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Siedet die Flüssigkeit, so werden 1,6 g fein gepulverter Thioharnstoff zugesetzt. Nach sechsstündigem Kochen am Rückflufskühler wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und die Säure aus dieser alkalischen Lösung mit HCl ausgefällt. Die Dimethylthiobarbitursäure bildet aus Alkohol umkristallisiert gelbliche Nadeln, die bei 216° schmelzen. Ihre Eigenschaften sind dieselben wie die der Monoäthylthiobarbitursäure (Ausbeute 56 % der Theorie).

Analysen: I. 0,2130 g Subst. gaben 0,3285 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.
II. 0,2095 g Subst. gaben 30,7 cm^3 N bei 14° und 721 mm.
III. 0,3155 g Subst. gaben 0,4329 g SO_4Ba.

Ber. auf $C_6H_8O_2N_2S$:	Gefunden:
C 41,86 %	42,07 %
H 4,65 %	4,75 %
N 16,28 %	16,40 %
S 18,60 %	18,83 %

Dipropylthiobarbitursäure.



Eine Lösung von 1,71 g Natrium in 33 g absolutem Alkohol wird mit 6 g Dipropylmalonester vermischt, auf dem Wasserbade erwärmt und 2,3 g fein gepulverter Thioharnstoff hinzugefügt. Nach fünfstündigem Erhitzen wird das Reaktionsprodukt wie die Monoäthylthiobarbitursäure isoliert. Die Dipropylthiobarbitursäure bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 154°. Die Ausbeute beträgt 30% der Theorie. Ihre Eigenschaften gleichen denen ihrer Homologen.

Analysen: I. 0,2120 g Subst. gaben 0,4087 g CO_2 und 0,1373 g H_2O.
II. 0,2035 g Subst. gaben 22,6 cm^3 N bei 14° und 721 mm.
III. 0,3210 g Subst. gaben 0,3332 g SO_4Ba.

Ber. auf $C_{10}H_{16}O_2N_2S$:		Gefunden:
C	52,63%	52,45%
H	7,01%	7,20%
N	12,28%	12,40%
S	14,03%	14,25%

Reduktion der Thiobarbitursäuren.

1. Thiobarbitursäure.

3 g Thiobarbitursäure wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und unter Kühlung auf 0° nach und nach 80 g Natriumamalgam (3%) zugesetzt. Es entwich sehr wenig H_2S, während die Thiobarbitursäure sich ziemlich schnell auflöste. Man liefs die Mischung nun zwei Tage stehen; die Flüssigkeit bleibt immer klar. Beim Ansäuern mit Salzsäure der vom Quecksilber getrennten Lösung fiel die Thiobarbitursäure zur Hälfte unverändert aus. Beim Eindampfen der mit Natriumacetat essigsauer gemachten Lösung blieben ölige Produkte, die keine charakterisierbare Endprodukte enthielten. Malonamid und Malonsäure waren in diesem Rückstande nicht zu finden. Ein zweiter bei 60° angestellter Versuch ergab dasselbe Resultat.

2. Monoäthylthiobarbitursäure.

3 g Monoäthylthiobarbitursäure, in 100 ccm Wasser suspendiert, wurden bei 0° allmählich mit 160 g Natriumamalgam versetzt. Die Säure ging dabei in Lösung. Nach eintägigem Stehen wurde die klare Flüssigkeit angesäuert (HCl). Es fielen 1,75 g Monoäthylthio-

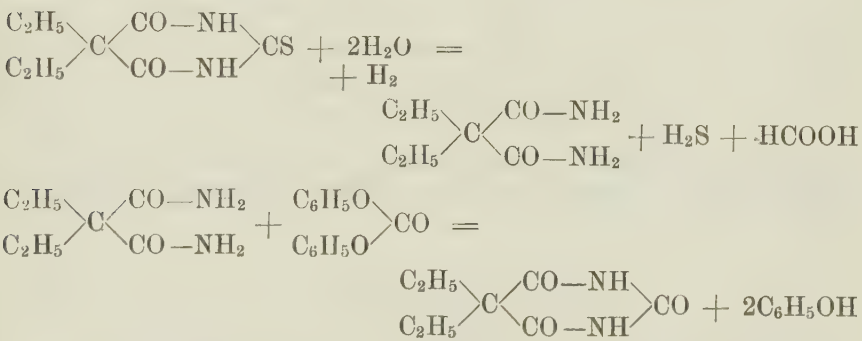
barbitursäure unverändert aus. Das mit Natriumacetat essigsauer gemachte Filtrat wurde eingedampft. Monoäthylmalonamid und Monoäthylmalonsäure waren in dem öligen Rückstand nicht zu finden. Die Reduktion der Monoäthylthiobarbitursäure führt also zu keinem charakterisierbaren Endprodukte.

3. Dimethylthiobarbitursäure.

3 g Dimethylthiobarbitursäure, in 100 ccm Wasser suspendiert, wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 80 g Natriumamalgam nach und nach versetzt. Es entweicht H_2S und die Säure löst sich schnell auf. Beim Ansäuern der klaren Flüssigkeit mit HCl fallen 1,3 g unveränderte Säure aus. Die filtrierte wässerige Lösung wird mit Natriumacetat essigsauer gemacht und stark eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich 0,2 g Dimethylmalonamid aus, die aus kochendem Wasser umkristallisiert bei 259° uncorr. (Fischer 261° corr.) schmelzen. Die Ausbeute entspricht 10% der Theorie. Durch Ausäthern der Mutterlauge unter Zusatz von Kochsalz kann keine Dimethylmalonsäure erhalten werden.

4. Diäthylthiobarbitursäure.

Die Bildung des Diäthylmalonamides war von Interesse, da dieses nach einem von Einhorn erfundenen technischen Prozesse mit Phenolcarbonat erhitzt Diäthylbarbitursäure liefert.



Diese Darstellungsmethode wird in den Höchster Farbwerken benützt.

100 g Diäthylthiobarbitursäure werden in 1,5 Liter Wasser suspendiert und nach und nach mit 2400 g Natriumamalgam (3%) in Portionen von je 600 g nach je vier Stunden behandelt. Die Säure löst sich ziemlich schnell unter H_2S-Entwicklung. Allmählich scheidet

sich ein weifser kristallinischer Körper ab. Es ist zweckmäfsig die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit etwas HCl zu neutralisieren. Ist das Amalgam verbraucht, was drei Tage in Anspruch nimmt, so dekantiert man von dem Quecksilber und filtriert die ausgeschiedenen Kriställchen ab, welche aus heifsem Wasser umkristallisiert werden können. Das Produkt erwies sich als Diäthylmalonamid vom Schmelzpunkt 220° unc. (Fischer 224° corr.). Das Filtrat wird nun mit HCl angesäuert. Es scheidet sich eine dicke weifse Masse ab, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Das unten näher zu beschreibende Produkt ist Bis-diäthylmalonyläthantetramin vom Schmelzpunkt 340° (ca. 12 g).

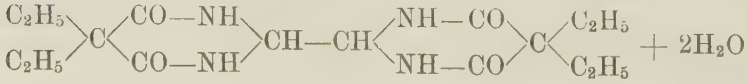
Die wässerige Flüssigkeit wird mit Natriumacetat essigsauer gemacht und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird durch 2—3stündiges Kochen mit absolutem Alkohol im Soxhlet extrahiert. Destilliert man nun den Alkohol ab, so hinterbleibt ein Gemenge von verschiedenen Produkten. Zur Trennung schüttelt man dasselbe mit etwas Äther, wodurch eine geringe Menge Diäthylmalonsäure in Lösung geht (ca. 2 g).

Dann löst man den Rückstand in kaltem Wasser; etwas Diäthylmalonamid bleibt zurück (ca. 2 g). Die ganze Ausbeute an Amid beträgt 50 g.

Das wässerige Filtrat wird dann mit einer concentrierten Lösung von 30—35 g Quecksilberchlorid in wenig Wasser vermischt. Nach 3—4 Tagen haben sich 38,5 g eines Doppelsalzes abgeschieden. Dieses Salz wird, in Wasser suspendiert, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Quecksilbersulfid filtrierte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde aus wenig Alkohol umkristallisiert und erwies sich als Diäthylmalonylmethylendiamin vom Schmelzpunkt 293°, welches unten näher besprochen wird (ca. 15 g).

Bis-diäthylmalonyläthantetramin.

Sm. 340°.



Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus wasserhaltigem Alkohol umkristallisiert. Es bildet kleine weifse Prismen vom Schmelzpunkt 340°. Der Körper ist löslich in warmem absolutem Alkohol und in kaltem Eisessig, sonst unlöslich.

Beim Trocknen über 110° verliert der Körper sein Kristallwasser (2 Moleküle). Die wasserfreie Verbindung ist auch in kochendem Alkohol unlöslich. In warmer rauchender Salpetersäure löst sie sich unverändert auf, in anderen Lösungsmitteln ist sie so gut wie unlöslich. Die Substanz löst sich jedoch in Soda und Natronlauge und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Die wasserfreie Form geht leicht in die wasserhaltige über, wenn man sie mit Alkohol kocht und ein paar Tropfen Wasser zusetzt. Sie löst sich dann augenblicklich und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Prismen mit 2 Mol. Wasser aus, welche der Körper im Exsikkator nicht verliert. Salpetersäure und das Beckmann'sche Reagens oxydieren ihn beim Kochen nicht. Bittermandelöl greift ihn auch nicht an, selbst unter Anwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel und bei längerem Erwärmen.

Analysen: Der Körper wurde über 110° getrocknet. Kristallwasserbestimmung: 1,0047 g Subst. verloren 0,0978 g H_2O.

Berechnet auf $C_{16}H_{26}O_4N_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
9,62 % H_2O	9,73 %

I. 0,2015 g Subst. gaben 0,4176 g CO_2 und 0,1432 g H_2O.
II. 0,2686 g Subst. gaben 0,5623 g CO_2 und 0,1880 g H_2O.
III. 0,2108 g Subst. gaben 32,4 ccm N bei 19° und 714 mm.

Ber. auf $C_{16}H_{26}O_4N_4$:	Gefunden:	
C 56,80 %	56,52 %	57,09 %
H 7,69 %	7,89 %	7,77 %
N 16,56 %	16,57 %	

Aus der Berechnung auf die einfache Formel $C_8H_{14}O_2N_2$ sieht man, dafs meine Werte aufserhalb der Fehlergrenze liegen würden. C = 56,47 % H = 8,23 %.

Analysen der kristallwasserhaltigen Verbindung:
I. 0,2106 g Subst. gaben 0,3955 g CO_2 und 0,1557 g H_2O.
II. 0,2505 g Subst. gaben 0,4728 g CO_2 und 0,1866 g H_2O.

Ber. auf $C_{16}H_{26}O_4N_4 + 2H_2O$:	Gefunden:	
C 51,33 %	51,22 %	51,43 %
H 8,02 %	8,16 %	8,23 %

Für die Formel $C_8H_{14}O_2N_2 + H_2O$ C = 51,06 H = 8,51 sind zwei Werte aufserhalb der Fehlergrenze.

Molekulargewichtsbestimmungen (kristallwasserhaltige Verb.).

I. 0,3080 g Subst. in 27 g Eisessig gelöst gaben eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von 0,250°.

$$M = \frac{39 \times 1{,}1407}{0{,}250} = 177.$$

Ber. auf $C_8H_{14}O_2N_2 + H_2O = 188$ Gef.: 177
„ „ $C_{16}H_{26}O_4N_4 + 2H_2O = 374$ „ 354 (bei Dissociation).

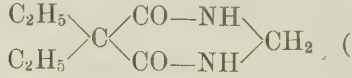
II. 0,3586 g Subst. in 44 g abs. Alkohol gaben eine Erhöhung des Siedepunktes von 0,0484°.

$$M = \frac{11{,}5 \times 0{,}8141}{0{,}0484} = 197.$$

Ber. auf $C_8H_{12}O_2N_2 + H_2O = 188$ Gef.: 197
„ „ $C_{16}H_{26}O_4N_4 + 2H_2O = 374$ „ 394 (bei Dissociation).

Der stark saure Charakter der Verbindungen und die Anwesenheit von Kristallwasser macht die doppelte Formel ebenso wahrscheinlich als die einfache. Auch die durch die Elementaranalysen erhaltenen Werte stimmen besser auf die doppelte Formel $C_{16}H_{26}O_4N_4 + 2H_2O$.

Diäthylmalonylmethylendiamin.



(Sm. 293°).

Das aus dem Quecksilberdoppelsalze isolierte (s. oben) Produkt wird aus wenig Alkohol umkristallisiert. Es kristallisiert in glänzenden, stark lichtbrechenden Pyramiden vom Schmelzpunkt 293°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Mit $HgCl_2$ bildet sie ein Doppelsalz $C_{18}H_{14}O_2N_2 + HgCl_2$, schöne lange Nadeln vom Schmelzpunkt 215—218°, die aus warmem Wasser umkristallisiert werden können. Löst man das Diamid in warmer concentrierter Salzsäure oder Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten grofse Tafeln ab, die ohne Zweifel salzsaures und salpetersaures Salz darstellen. Diese Salze verlieren aber ihre Säure schon beim Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser oder wenn man sie im Vakuum trocknen will.

Gegen Salpetersäure oder Chromsäuremischung ist das Diamin beständig, sogar beim längeren Kochen. Bittermandelöl, sei es für sich, sei es beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ tritt nicht in Reaktion mit dem Diäthylmalonylmethylendiamin.

Analysen: I. 0,2088 g Subst. gaben 0,4315 g CO_2 und 0,1583 g H_2O.
II. 0,2101 g Subst. gaben 0,4352 g CO_2 und 0,1556 g H_2O.
III. 0,2030 g Subst. gaben 30,9 cm^3 N bei 14° und 706 mm.

Berechnet auf $C_8H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:	
C	56,47 %	56,36 %	56,49 %
H	8,23 %	8,42 %	8,23 %
N	16,47 %	16,61 %	

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopische Methode).
0,9983 g Subst. in 50 g Wasser gaben eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von 0,227°.

$$M = \frac{19 \times 1{,}9966}{0{,}227} = 167{,}1.$$ Ber. auf $C_8H_{14}O_2N_2 = 170$.

Quecksilberbestimmung des Doppelsalzes: 0,2344 g Subst. gaben 0,1229 g HgS.

Ber. auf $C_8H_{14}O_2N_2 + HgCl_2$:	Gefunden:
Hg 45,35 %	45,20 %

5. Dipropylthiobarbitursäure.

3 g dieser Säure werden in 50 ccm Wasser suspendiert und bei Zimmertemperatur mit 61 g Amalgam behandelt, wodurch die Substanz unter Entwicklung von H_2S in Lösung geht. Es scheidet sich nach und nach ein kristallinischer Körper aus. Von Zeit zu Zeit neutralisiert man mit HCl. Nach einem Tage dekantiert man von dem Quecksilber und filtriert die ausgeschiedenen Kriställchen, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 210° schmelzen (Fischer 214° corr.) und sich als Dipropylmalonamid erweisen (ca. 1,5 g).

Das noch alkalische Filtrat wird dann mit HCl angesäuert; es fällt 0,1 g eines schwefelfreien Produktes aus, das nicht weiter untersucht wurde, wahrscheinlich ein analoges Produkt wie bei der Diäthylthiobarbitursäure. Nach dem Abfiltrieren wird die Flüssigkeit mit Natriumacetat essigsauer gemacht und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Alkohol kurze Zeit extrahiert, um den Rest des Amids noch zu gewinnen. Zwar enthält die alkoholische Lösung nach dem Extrahieren 0,1 g Amid und einen zweiten neutralen nicht weiter untersuchten Körper. Die Ausbeute an Dipropylmalonamid beträgt 1,6 g, also 66 % der Theorie.

6. Reduktionsversuche mit Diäthylthiobarbitursäure und anderen Amalgamen.

Ammoniumamalgam: Die Reduktion der Diäthylthiobarbitursäure mit Ammoniumamalgam wurde versucht um zu sehen, ob nicht die bei der Anwendung von Natriumamalgam entstehende Natronlauge eine Verseifung des gebildeten Amids verursacht, welche durch Benützung von Ammoniumamalgam eventuell verhindert werden konnte. Ich bekam jedoch dieselbe Ausbeute.

3 g Diäthylthiobarbitursäure wurden in einer Lösung von 5 g NH_4Cl in 100 g Wasser suspendiert und 90 g Natriumamalgam in kleinen Portionen hinzugefügt. Das Amalgam wird sofort voluminös unter Bildung von Ammoniumamalgam, es entweicht auch H_2S und die Säure löst sich auf. Ist die Reaktion beendet, so verarbeitet man das Produkt auf die gleiche Weise wie für die Reduktion mit Natriumamalgam angegeben wurde. Die Ausbeute an Diäthylmalonamid beträgt 1,5 g = 63 % Theorie.

Calciumamalgam. Dieses Amalgam reagiert träge und schlecht. Seit neuerer Zeit ist Calcium ziemlich billig geworden und es wurde öfters versucht, sein Amalgam an Stelle desjenigen des Natriums zu verwenden; jedoch zeigt es sich lange nicht so reaktionsfähig. 150 g Quecksilber werden auf dem Sandbade in einem Erlenmeyerkolben gelinde erwärmt und dann in kleinen Portionen 2 g met. Calcium eingetragen, das sich bald löst. Beim Erkalten wird das Amalgam fest. Man giefst dazu eine Lösung von Diäthylthiobarbitursäure in 100 g Kalkwasser. Die Flüssigkeit wird trübe und es entweicht wenig H_2S; vor vier oder fünf Tagen ist die Reaktion nicht beendet. Man säuert dann vorsichtig mit Salzsäure an und filtriert den ungelöst gebliebenen Niederschlag ab, ein Gemisch von Diäthylmalonamid und Bis-diäthylmalonyläthantetramin. Das Filtrat wird mit NaCl versetzt und scharf ausgeäthert. Nach neunmaligem Ausäthern bekommt man 1,2 g eines Körpers, der bei 120° schmilzt und sich als Diäthylmalonsäure erwies. Die Mutterlaugen weiter zu bearbeiten hat keinen Zweck.

Das Gemenge von Diäthylmalonamid und Bis-diäthylmalonyltetramin wird mit Natronlauge digeriert, wobei das letztere sich löst; das zurückbleibende Diäthylmalonamid wird aus Wasser umkristallisiert; die Ausbeute beträgt 0,2 g = 10 % der Theorie.

Magnesiumamalgam. Das Amalgam wurde durch Erwärmen von Magnesiumpulver und Quecksilber im hessischen Tiegel dargestellt; man bereitet am besten ein Amalgam von 2 %.

3 g Diäthylthiobarbitursäure wurden in der berechneten Menge Natriumcarbonat gelöst und zu der mit 100 ccm Wasser verdünnten Lösung 195 g Amalgam (das Fünffache der Theorie) in kleinen Portionen hinzugefügt. Nach dreitägigem Stehen, unter zeitweiser Abstumpfung mit HCl, wurde die Flüssigkeit angesäuert und von dem ungelösten Gemisch von Diäthylmalonamid und Bis-diäthylmalonyläthantetramin abfiltriert. Im Filtrat wurde dann das Magnesium mit Natronlauge gefällt, abgesaugt, die Flüssigkeit essigsauer gemacht und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol extrahiert, welcher beim Verdampfen noch etwas Amid hinterläfst. Die zwei Portionen, die Amid enthalten, werden mit Natronlauge behandelt, welche das Bis-diäthylmalonyltetramin löst. Das zurückbleibende Diäthylmalonamid wird aus warmem Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 1,1 g, d. h. 46,7 % der Theorie.

Amalgamiertes Aluminium. Dieses wurde auf zweierlei Art dargestellt:

1. Aluminiumspäne werden direkt mit wässeriger Quecksilberchloridlösung geschüttelt und sofort verwendet;
2. Aluminiumspäne werden mit ätherischem Quecksilberchlorid übergossen, diese Lösung abgegossen und mit einer verdünnten NaOH-Lösung versetzt, dann wieder mit der Quecksilbersalzlösung behandelt und dieser Prozefs fünf- bis sechsmal wiederholt.

3 g Diäthylthiobarbitursäure werden in der entsprechenden Menge Soda gelöst, mit 2 g amalgamiertem Aluminium behandelt und drei Tage stehen gelassen. Es scheidet sich ein voluminöser Niederschlag von Aluminiumhydroxyd ab, es entweicht aber wenig H_2S. Dieser Niederschlag wird scharf abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und mit absolutem Alkohol extrahiert. Das erhaltene alkalische Filtrat wird essigsauer gemacht, zur Trockne verdampft und ebenfalls mit absolutem Alkohol extrahiert. Die beiden alkoholischen Auszüge werden eingedunstet und der Rückstand zur Entfernung von etwas Bis-diäthylmalonyläthantetramin (0,1 g) mit Natronlauge digeriert. Es hinterbleiben 0,6 g Diäthylmalonamid, d. h. 25,3 % der Theorie.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dafs die Reaktion bei den disubstituierten Barbitursäuren immer in demselben Sinne erfolgt, nur die Ausbeuten der Reaktionsprodukte sind verschieden. Sie hängen

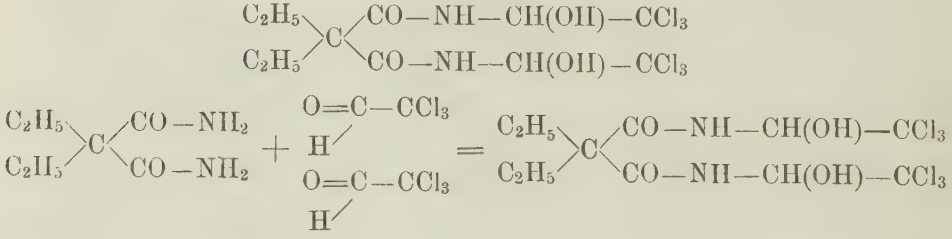
erstens ab von der Konstitution der Thiobarbitursäure, d. h. den CC-Alkylgruppen, zweitens von dem verwendeten Amalgame.

Folgende Tabelle macht das ersichtlich:

Übersicht der Versuche.

Thiobarbitursäure	Grammenge	Lösungsmittel	Temperatur	Dauer in Tagen	Amalgam	Diamid	Prozent an Amid	Unveränderte Thiobarbitursäure	Bismalonyläthantetraminderivat
Thiobarbitursäure .	3	H_2O	0°	2	Na 3%	—	—	1,5	—
Monoäthyl- „ .	3	H_2O	0°	1	Na 3%	—	—	1,75	—
Dimethyl- „ .	3	H_2O	15°	1	Na 3%	0,2	10	1,3	—
Diäthyl- „ .	100	H_2O	15°	3	Na 3%	50	63,3	—	12
Dipropyl	3	H_2O	15°	1	Na 3%	1,6	66	—	0,1
Diäthyl	3	NH_3	15°	1	NH_4	1,5	63,3	—	0,1
„	3	$Ca(OH)_2$	15°	4	Ca	0,2	10	—	0,1
„	3	CO_3Na_2	13°	3	Mg	1,1	46,7	—	0,1
„	3	„	15°	3	Al	0,6	25,3	—	0,1

Symmetrisches N-Dichloraldiäthylmalonamid.



1 g Diäthylmalonamid werden mit 2 g Chloral bei 96° zwei Stunden lang erwärmt. Dann wird die Temperatur bis 130—140° erhöht und wieder zwei Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch wird nach und nach fest. Man läfst dann erkalten, wäscht mit etwas kaltem Wasser, um etwas frei gebliebenes Chloral zu entfernen, und kristallisiert aus Sprit um. Das symmetrische N-Dichloraldiäthylmalonamid bildet ein weifses kristallinisches Pulver,

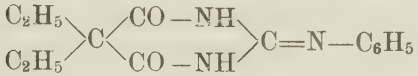
das in Wasser unlöslich ist, leichter aber in Alkohol. Es schmilzt bei 178° und zerfällt dabei in Chloral und Diäthylmalonamid.

Analyse: 0,2038 g Subst. gaben 0,3842 g AgCl.

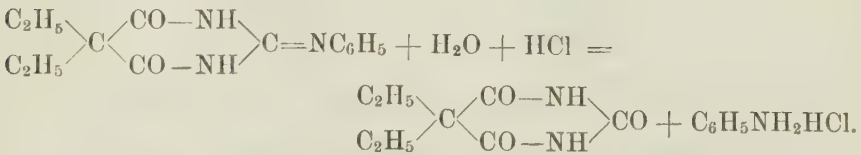
Ber. ClAg = 46,88 % Cl. Gef.: 46,64 % Cl.

II. Einwirkung von Anilin und Phenylhydrazin auf Diäthylthiobarbitursäure.

Diäthylmalonylphenylguanidin.



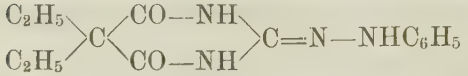
10 g Diäthylthiobarbitursäure und 4,6 g Anilin werden im Ölbad erwärmt. Die Temperatur soll zwischen 120° und 130° gehalten werden. Es entweicht sofort H_2S und die zuerst flüssige rote Reaktionsmasse wird nach und nach fester. Man erhitzt weiter bis das Produkt ganz hart geworden ist und die H_2S-Entwicklung aufgehört hat, was 12—14 Stunden in Anspruch nimmt. Die erkaltete Schmelze wird dann mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, um einige Verunreinigungen zu entfernen. Der ungelöste Rückstand wird scharf abgesaugt und in viel Alkohol zweimal umkristallisiert. Das Diäthylmalonylphenylguanidin bildet weiße glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 253° (uncorr.), die schwer in Äthylalkohol und Holzgeist in der Kälte löslich sind. Die Verbindung ist in verdünnter Natronlauge löslich, wird aber von Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Beim Kochen mit Mineralsäuren spaltet sie ihre Anilingruppe ab und geht in Diäthylbarbitursäure über:



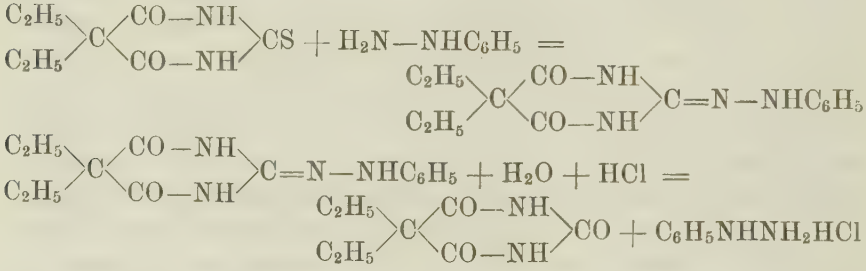
Analysen: 0,1844 g Subst. gaben 0,4406 g CO_2 und 0,1138 g H_2O.
0,1828 g Subst. gaben 26,8 ccm N bei 18° und 721 mm.

Ber. auf $C_{14}H_{17}O_2N_3$:	Gefunden:
C 64,86 %	65,17 %
H 6,56 %	6,85 %
N 16,21 %	16,48 %

Diäthylmalonylphenylaminoguanidin.



10 g Diäthylthiobarbitursäure werden mit der molekularen Menge Phenylhydrazin sechs Stunden auf 120—130° erhitzt. Die flüssige Masse wird nach und nach fester und gibt fortwährend H_2S ab. Nach dem Erkalten wird die feste Schmelze durch Waschen mit Alkohol von den Verunreinigungen befreit und dann aus Alkohol umkristallisiert. Das Diäthylmalonylphenylaminoguanidin kristallisiert in schwach gelbsichtigen Nadeln oder Blättchen (aus Holzgeist) und schmilzt bei 215°. Es bildet mit Natronlauge ein blaues in Alkohol unlösliches Salz, das sich in wenig Wasser mit blauer, in viel Wasser mit roter Farbe löst; mit der Zeit trübt sich diese Lösung. Diäthylmalonylphenylaminoguanidin erleidet beim Kochen mit Säuren ebenfalls eine Spaltung in Diäthylbarbitursäure und Phenylhydrazin:

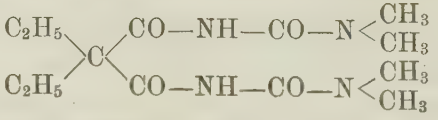


Analysen: 0,2263 g Subst. gaben 0,5092 g CO_2 und 0,1393 g H_2O.
0,1922 g Subst. gaben 37,4 ccm N bei 23° und 716 mm.

Ber. auf $C_{14}H_{18}O_2N_4$:		Gefunden:
C	61,31 %	61,10 %
H	6,57 %	6,31 %
N	20,40 %	20,62 %

III. Über Diureïde der Diäthylmalonsäure.

Symmetrisches Tetramethyldiureïd der Diäthylmalonsäure.



Der as-Dimethylharnstoff wurde nach dem Verfahren von Franchimont[1]) durch Mischung einer Lösung von Kaliumcyanat

1) Rec. des trav. chim. des pays bas [2] 122, [3] 222 [1883—1884].

mit schwefelsaurem Dimethylamin und Ausäthern des Reaktionsproduktes dargestellt.

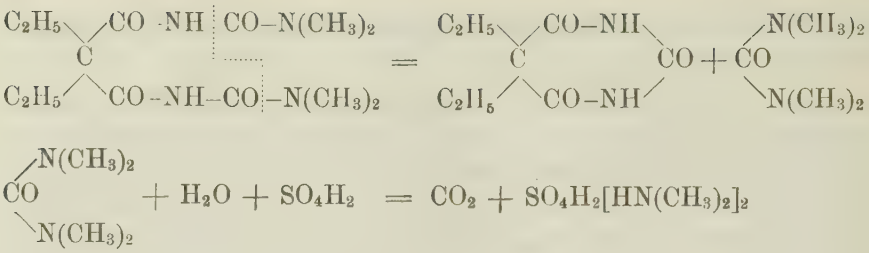
2 g as-Dimethylharnstoff wurden mit 2,5 g Diäthylmalonylchlorid gemischt und zwei Stunden auf 100° erwärmt. Die flüssige Reaktionsmasse entwickelt Salzsäure. Man erwärmt dann zwei weitere Stunden auf 120—130°. Wenn keine Salzsäure mehr entweicht, läfst man abkühlen, worauf die Masse erstarrt. Man behandelt sie dann mit wenig kaltem Wasser, um etwas unveränderten Dimethylharnstoff zu entfernen, saugt ab und kristallisiert aus Wasser um. Die Ausbeute beträgt 2,52 g (70 % der Theorie).

Man kann den Körper auch darstellen, indem man den Harnstoff in Pyridin suspendiert, mit der berechneten Menge Diäthylmalonylchlorid unter Kühlung versetzt und das flüssige Gemisch auf dem Wasserbad drei Stunden erwärmt. Man verdünnt dann mit Wasser, das überschüssige Pyridin wird mit Wasserdampf verjagt und die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Das Dimethyldiureïd fällt beim Erkalten aus. Die Ausbeute ist aber geringer (55 % der Theorie). Der Körper kristallisiert aus warmem Wasser in kleinen glänzenden rhombischen Kristallen und schmilzt bei 158° (uncorr.) Er ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, noch leichter in kochendem Wasser oder Alkohol, leicht in Äther; er löst sich auch in Natronlauge und wird von Säuren wieder ausgefällt.

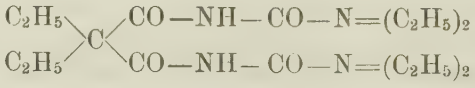
Analysen: 0,2624 g Subst. gaben 0,5000 g CO_2 und 0,1894 g H_2O.
0,2100 g Subst. gaben 36,1 ccm N bei 16° und 714 mm.

Ber. auf $C_{13}H_{24}O_4N_4$:		Gefunden:
C	52,00 %	52,00 %
H	8,00 %	8,02 %
N	18,66 %	18,89 %

0,5 g des Produktes wurden in wenig concentrierter SO_4H_2 gelöst und dann 2 g rauchende Schwefelsäure hinzugegossen. Das Gemisch erwärmt sich und es tritt CO_2-Entwicklung auf. Man erwärmt dann 2—3 Stunden auf dem Wasserbade, läfst erkalten und gieſst die Lösung auf Eis. Es scheidet sich Diäthylbarbitursäure aus in einer Ausbeute von 0,3 g, d. h. 98 % der Theorie. Das Nebenprodukt der Reaktion, wahrscheinlich schwefelsaures Dimethylamin, wurde nicht untersucht. Der Vorgang ist folgender:



Symmetrisches Tetraäthyldiureïd der Diäthylmalonsäure.



15 g Diäthylmalonylchlorid werden mit 18 g as-Diäthylharnstoff, der nach demselben Verfahren wie Dimethylharnstoff bereitet war[1]), gemischt und die entstandene Flüssigkeit zuerst auf 100° erwärmt. Nach einer Stunde steigert man die Temperatur bis auf 120—130° bis keine Salzsäure mehr entweicht, was fünf oder sechs Stunden erfordert. Die tiefrote Flüssigkeit wird beim Erkalten fest. Man extrahiert nun mit warmem Äther, wobei sich das Reaktionsprodukt fast vollständig löst. Der Äther wird abdestilliert und die erkaltete feste Masse aus wenig 70proz. Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 12 g, d. h. 44,4% der Theorie.

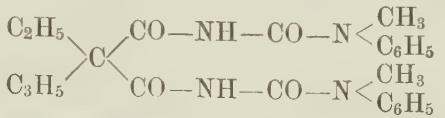
Die Verbindung bildet kleine weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 125°. Sie ist in Wasser unlöslich, ziemlich leicht in kochendem Akohol, leicht in Äther; sie löst sich ferner in Alkalien, von Säuren wird sie wieder ausgeschieden. Bei zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit dem zweifachen Gewicht rauchender Schwefelsäure geht das Diureïd quantitativ in Diäthylbarbitursäure über.

Analysen: 0,2432 g Subst. gaben 0,5137 g CO_2 und 0,2000 g H_2O.
0,2035 g Subst. gaben 29,3 ccm N bei 18° und 720 mm.

Ber. auf $C_{17}H_{32}O_4N_4$:		Gefunden:
C	57,30%	57,60%
H	8,98%	9,13%
N	15,73%	15,74%

1) loc. cit.

Symmetrisches Diphenylmethyldiureïd der Diäthylmalonsäure.



Der as-Phenylmethylharnstoff wurde nach Gebhardt[1]) durch Mischung von Kaliumcyanat und salzsaurem oder schwefelsaurem Methylanilin erhalten. 2 g as-Phenylmethylharnstoff wurden mit 1,3 g Diäthylmalonylchlorid gemischt und auf 100° erhitzt. Aus dem flüssigen Gemisch entwickelt sich Salzsäure. Die Masse wird allmählich fest. Nach einer Stunde erhöht man die Temperatur auf 110—120°. Wenn keine HCl mehr entweicht, läfst man die Masse erkalten, digeriert sie mit wenig kaltem Wasser, saugt sie scharf ab und kristallisiert sie aus Alkohol um. Die Ausbeute beträgt 36 % der Theorie.

Das symmetrische Diphenylmethyldiureïd der Diäthylmalonsäure bildet weifse Nadeln, die bei 172° (uncorr.) schmelzen. Sie sind schwer löslich in kaltem und in heifsem Wasser, leicht aber in warmem verdünnten Alkohol oder in Äther. Es löst sich leicht in Natronlauge. Beim Ansäuern fällt das Diureïd unverändert aus.

0,8 g des Körpers wurden in sehr wenig conc. SO_4H_2 gelöst, 2 g rauchende SO_4H_2 zugesetzt und ein paar Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit wird auf Eis gegossen, es scheidet sich dann Diäthylbarbitursäure in quantitativer Ausbeute aus (0,35 g).

Analysen: 0,2440 g Subst. gaben 0,5790 g CO_2 und 0,1400 g H_2O.
0,2343 g Subst. gaben 29,0 ccm N bei 19° und 720 mm.

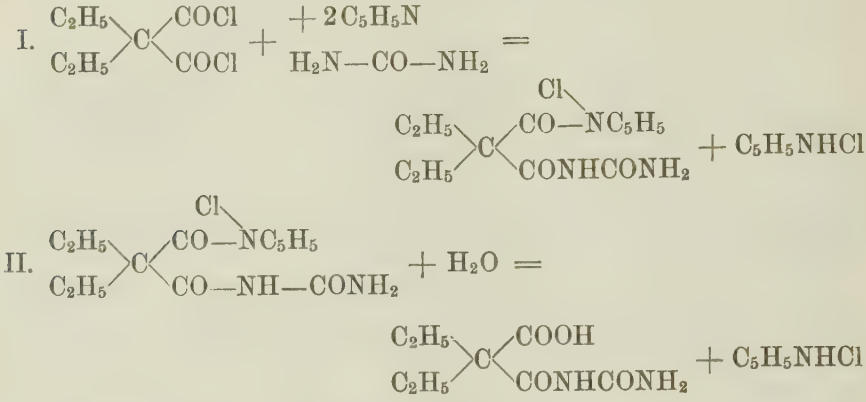
Berechnet:	Gefunden:
C 65,09 %	64,72 %
H 6,63 %	6,37 %
N 13,30 %	13,20 %

Diäthylmalonylchlorid und Harnstoff in Pyridinlösung.

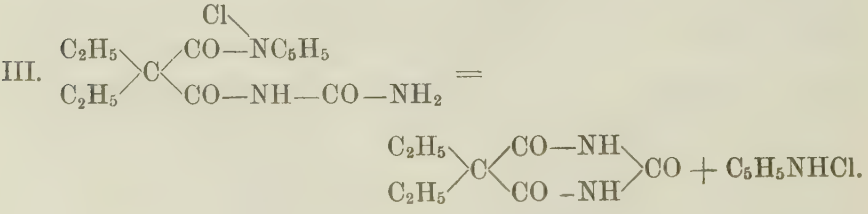
2 g Diäthylmalonylchlorid wurden langsam und unter Kühlung zu 0,6 g Harnstoff und 2 g Pyridin zugetropft. Nach einstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit in der Kälte mit HCl angesäuert, mit Wasser verdünnt; es scheiden sich Kristalle ab, die abfiltriert werden. Das Produkt schmilzt aus warmem Wasser umkristallisiert bei 159° unter Verlust von CO_2 und Bildung von Diäthylacetylharnstoff. Es ist also

1) Ber. 17, 2095 [1884].

identisch mit der von Fischer und Dilthey[1]) dargestellten Diäthylmalonursäure (Sm. 161° corr.).

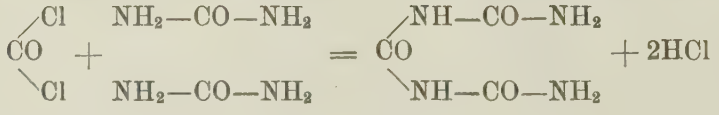


Bei einem zweiten Versuche wurden dieselben Mengen der Komponenten auf dem Wasserbade zwei Stunden lang erwärmt, das überschüssige Pyridin dann mit Wasserdampf verjagt und die Flüssigkeit angesäuert. Beim Erkalten schied sich ein Körper ab, der bei 188° (uncorr.) schmolz und alle Eigenschaften der Diäthylbarbitursäure besitzt; die Ausbeute beträgt 70% der Theorie.



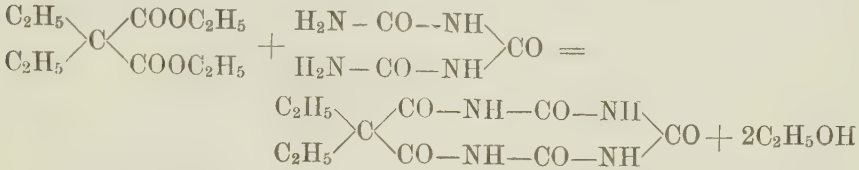
Einwirkung von Schwefelsäure auf Diäthylmalonylcarbonyldiharnstoff.

Carbonyldiharnstoff[2]) wurde durch Erhitzen von Harnstoff mit Phosgen, zwei Tage lang auf 100° in geschlossenem Rohr, dargestellt.

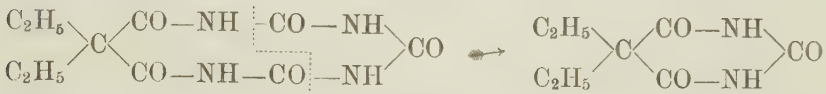


1) Ann. 335, 340 [1902].
2) Journ. für Pr. Ch. [2] 5 40 [1872].

Aus diesem Körper kann man Diäthylmalonylcarbonyldiharnstoff[1]) bekommen, indem man Diäthylmalonester und Carbonyldiharnstoff unter Einwirkung von Natriumäthylat 5—6 Stunden im geschlossenen Rohr erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst und scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit ab.



Dieser Körper gab aber mit concentrierter und rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade keine Diäthylbarbitursäure nach dem Schema:



IV. Einwirkung von wässerigem Pyridin auf Malonsäurechloride.

Hochmolekulares Diäthylmalonsäureanhydrid.

$(C_7H_{10}O_3)_{12}$

Zu einer Lösung von 8 g Natriumcarbonat in 100 ccm Wasser werden 3 g Pyridin hinzugegossen, die Lösung mit Eiswasser auf 0° gehalten und unter Umrühren mit der Turbine 10 g Diäthylmalonylchlorid im Laufe einer halben Stunde hinzugetropft. Die Anwesenheit von Soda erlaubt viel weniger Pyridin anzuwenden als notwendig wäre, um die ganze Salzsäure zu binden; das Pyridin wird fortwährend regeneriert und wirkt von neuem ein. Es scheidet sich während der Operation ein schwach rosa gefärbter Körper in Körnchen aus; man zerdrückt sie mit einem Glasstab und rührt noch einige Zeit um. Man filtriert das Produkt dann ab und wäscht es mit kaltem Wasser. Es wird in einer Reibschale mehrmals mit Natriumcarbonatlösung, Wasser, sehr verdünnter Salzsäure und zuletzt wieder mit Wasser behandelt, stark abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure und Stangenkali getrocknet. Man erhält 4,8 g des hochmolekularen An-

1) Vergl. D.R.P. C. 12892 Kl. 12p.

hydrids. Das Anhydrid schmilzt bei 80—85° unter Zersetzung und Verlust von Kohlensäure. Es ist sehr leicht löslich in Benzol und Pyridin, schwerer in Äther, Aceton, Essigester, Äthylenbromid, Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol und Alkohol; vollständig unlöslich in Wasser.

Analysen: I. 0,2742 g Subst. gaben 0,1842 g H_2O und 0,5990 g CO_2.
II. 0,2256 g Subst. gaben 0,1464 g H_2O und 0,4864 g CO_2.

Ber. auf $C_7H_{10}O_3$:	Gefunden:	
C 59,15 %	59,56 %	58,80 %
H 7,03 %	7,46 %	7,22 %

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode:

a) In Benzol: 0,7848 g Subst. in 11,65 g Benzol gelöst gaben eine Erniedrigung von 0,190°. K = 49.
Ber. auf $(C_7H_{10}O_3)_{12}$ = 1704. Gef.: 1771.
0,3443 g Subst. in 10,2 g Benzol gaben eine Erniedrigung von 0,097°. K = 49.
Ber. $(C_7H_{10}O_3)_{12}$ = 1704. Gef.: 1740.

b) In Äthylenbromid: 0,5030 g Subst. wurden in 23,3 g Äthylenbromid gelöst K = 118 und gaben eine Erniedrigung von 0,144°.
Ber. $(C_7H_{10}O_3)_{12}$ = 1704. Gef.: 1769.

c) In Nitrobenzol: 0,4160 g Subst. in 10 g Nitrobenzol gaben eine Erniedrigung von 0,253°. K = 70,7.
Ber. auf $(C_7H_{10}O_3)_8$ = 1136. Gef.: 1162.
0,3544 g Subst. in 11 g Nitrobenzol gelöst gaben eine Erniedrigung von 0,200°. K = 70,7.
Ber. auf $(C_7H_{10}O_3)_8$ = 1136. Gef.: 1139.

Verseifung des Anhydrids: 1,5 g hochmolekulares Diäthylmalonsäureanhydrid wurden mit 1,6 g (3 Mol.) Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser über Nacht stehen gelassen. Das Anhydrid löst sich schnell auf, die braune Flüssigkeit wurde dann angesäuert und ausgeäthert unter Zusatz von Kochsalz. Beim Eindunsten des Äthers hinterblieben 1,48 g einer bei 121° schmelzenden Säure, die sich als Diäthylmalonsäure erwies. Es findet hier aber keine Bildung von Diäthylessigsäure statt. Die Ausbeute entspricht 87 % der Theorie. Concentrierte Schwefelsäure löst das Anhydrid ebenfalls. Gießt man die Lösung auf Eis, so bekommt man Diäthylmalonsäure auch in 87proz. Ausbeute.

Die Verseifung beweist, daß wir es nur mit Malonylgruppen zu tun haben. Da das hochmolekulare Anhydrid in den gewöhnlichen

Lösungsmitteln in der Kälte nicht verändert wird, so ist nicht eine Zersetzung die Ursache, dafs es sich okto- oder dodekamolekular in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen kann.

Einwirkung von Ammoniak auf das hochmolekulare Anhydrid.

Zu 5 g Anhydrid, die mit einer dünnen Schicht Wasser bedeckt sind, werden unter Kühlung $2^1/_2$ Mol. einer 14proz. Ammoniaklösung hinzugetropft. Es tritt Wärmeentwicklung ein und das amorphe Anhydrid verwandelt sich in ein kristallinisches Pulver. Nach einigem Stehen, $^1/_4$ Stunde ungefähr, wird die Flüssigkeit von dem ungelösten Körper, der sich als Diäthylmalonamid erwies (1,7 g) abfiltriert; das Ammoniak wird im Vakuum entfernt, die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und unter Zusatz von Kochsalz 5mal ausgeäthert.

Beim Eindunsten des Äthers bleibt ein Öl zurück, das bald erstarrt. Ist das geschehen, so wäscht man es mit wenig Wasser und saugt es an der Pumpe scharf ab. Es ist Diäthylmalonamidsäure $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}$ (1,75 g). Das Waschwasser hinterläfst beim Eindunsten Diäthylmalonsäure (1,8 g).

Die Diäthylmalonamidsäure bildet aus Wasser umkristallisiert glänzende Prismen, die bei 146° unter CO_2-Entwicklung schmelzen. Sie geht dabei in Diäthylacetamid über. In derselben Zeit wurde sie von Conrad[1]) beschrieben, der sie durch Verseifung des Diäthylmalonaminesters darstellte.

Folgende Analysen dienten zur Identifizierung:

0,2231 g Subst. gaben 18 ccm N bei 16° und 716 mm.
0,2484 g Subst. gaben 0,4803 g CO_2 und 0,1821 g H_2O.

Ber. auf $C_7H_{13}O_3N$:		Gefunden:
C	52,83 %	52,73 %
H	8,17 %	8,15 %
N	8,80 %	8,85 %

Die Einwirkung von Ammoniak kann folgenderweise formuliert werden:

$$\overset{5\,g}{(C_7H_{10}O_3)_{12}} + 24NH_3 =$$

$$\underset{1{,}8\,g;\ gef.\ 1{,}7}{4(C_2H_5)_2C\!<\!\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}} + \underset{2\,g;\ gef.\ 1{,}88}{4(C_2H_5)_2C\!<\!\begin{matrix}CONH_2\\COONH_4\end{matrix}} + \underset{2{,}2\,g;\ gef.\ 18\,g}{4(C_2H_5)_2C\!<\!\begin{matrix}CO_2NH_4\\CO_2NH_4\end{matrix}}$$

1) Ann. 340, 349 [1905].

Wasser entsteht bei der Bildung des Diamides und verseift die entsprechende Menge Anhydrid zu Diäthylmalonsäure.

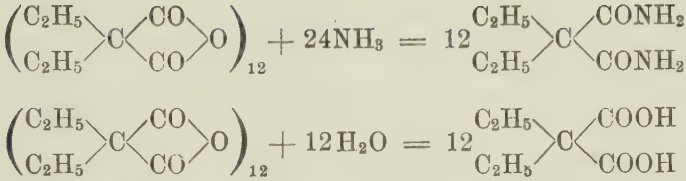
Zwei andere Versuche, der eine mit der 1 Mol., der andere mit der 2 Mol. entsprechenden Menge verdünnten Ammoniaks auf 1 Mol. Anhydrid, wurden in der Hoffnung angestellt, nur die Diäthylmalonamidsäure zu bekommen. Es blieb aber dabei Anhydrid unverändert, das dem ausgeschiedenen Diäthylmalonamid beigemengt ist. Die Ausscheidung wurde filtriert und mit Benzol behandelt, in welchem sich das Anhydrid löst, nicht aber das Diäthylmalonamid. Das wässerige Filtrat wurde angesäuert und ausgeäthert; es enthielt auch ein Gemenge von Diäthylmalonamidsäure und Diäthylmalonsäure. Die Reaktion erfolgt in diesem Falle ganz wie die obige Gleichung es darstellt. Man braucht aber etwas mehr Ammoniak als es die Theorie erfordert (siehe Tabelle II und III).

5 g Diäthylmalonsäureanhydrid wurden nach und nach in concentrierter überschüssiger Ammoniaklösung bei 0° eingetragen. Das gebildete Amid wird abfiltriert (1,1 g), aus dem Filtrat Diäthylmalonamidsäure und Diäthylmalonsäure in ähnlicher Weise wie oben isoliert. Bei diesem Versuche aber bekommt man viel mehr von der letztgenannten Säure (ca. 2,3 g). Starkes Ammoniak wirkt verseifend auf das Anhydrid (Tab. IV).

Bei einem anderen Versuche wurde die überschüssige concentrierte Ammoniaklösung auf 65° erhitzt und das Anhydrid portionsweise eingetragen. Die drei Reaktionsprodukte: Diäthylmalonamid, Diäthylmalonamidsäure und Diäthylmalonsäure fanden sich in demselben Verhältnisse wie in dem vorigen bei 0° angestellten Versuche (Tab. V) vor.

Um die eventuell schädliche verseifende Wirkung des Wassers zu beseitigen, wurde folgender Versuch angesetzt: 3 g Anhydrid wurden in 10 g Benzol gelöst, der Kolben in Eiswasser gestellt und ein langsamer Strom trockenes Ammoniak durch die Benzollösung geleitet. Das Benzol wurde zu einer gallertartigen Masse, da Ausscheidung der unlöslichen Reaktionsprodukte stattfand. Man verdampft das Benzol im Vakuum und wäscht den festen Rückstand mit wenig Wasser; es bleibt Diäthylmalonamid (0,7). Das Waschwasser wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Aus dem Äther wurde ein Gemisch von Diäthylmalonsäure und Diäthylmalonamidsäure gewonnen, die mit kaltem Wasser voneinander getrennt werden (Tab. VI).

Durch diesen Versuch wird also bewiesen, dafs das enstandene Wasser weiter auf das Anhydrid einwirkt:



Ein zweiter Versuch, bei welchem ich die (durch Abwägen des Kolbens gemessene) nur 1 Mol. entsprechende Menge Ammoniak auf die benzolische Lösung des Anhydrids einwirken liefs, gab aufser den üblichen Reaktionsprodukten eine beträchtliche Menge unverändertes Anhydrid (Tab. VII).

Versuch in Pyridinlösung: Man stellt sich eine Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt dar, indem man einen Strom Ammoniak in Pyridin einleitet und durch Abwägen des Kolbens die Menge des gelösten Ammoniaks bestimmt. Ich stellte mir so eine 10proz. Lösung dar.

Zu 15 g dieser Lösung, die also 1,5 g Ammoniak enthält, d. h. $2^1/_2$ Mol. für meinen Versuch, gibt man unter Kühlung 5 g Anhydrid hinzu. Dann säuert man die Flüssigkeit mit Salzsäure an, verdünnt mit wenig Wasser und filtriert das ausgeschiedene Diäthylmalonamid (1,1 g), das noch mit wenig Äther gewaschen wird, um etwas Diäthylmalonamidsäure zu entfernen. Die wässerige Flüssigkeit wird ausgeäthert und beim Eindunsten des Äthers ein Gemisch von Diäthylmalonamidsäure und Diäthylmalonsäure erhalten, welche durch Wasser getrennt werden (Tab. IX).

Einwirkung von Diäthylamin auf das hochmolekulare Diäthylmalonsäureanhydrid.

I. Versuche in der Wärme: In einem kleinen mit Rückflufskühler verbundenen Rundkolben läfst man aus dem Tropftrichter 4,5 g ($2^1/_2$ Mol.) Diäthylamin auf 3 g Anhydrid tropfen. Das Gemisch erwärmt sich, das Anhydrid löst sich auf und das Diäthylamin gerät in heftiges Sieden. Ist die Reaktion beendet, so verdünnt man mit Wasser, setzt ein wenig Soda hinzu und äthert aus. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man bekommt 2,7 g eines farblosen, schwach nach Menthol riechenden Öles, das bei 108° unter 12 mm Druck übergeht. Bei gewöhnlichem Drucke siedet es bei 219°.

Es zeigte sich identisch mit dem von Kalle u. Co.[1]) aus Diäthylacetylchlorid und Diäthylamin dargestellten Diäthylacetyldiäthylamid $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\!-\!N(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}$. Diese Flüssigkeit hat die physiologische Eigenschaft, die Temperatur zu erhöhen und den Puls bedeutend zu beschleunigen. Die ausgeätherte wässerige Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von Kochsalz mehrmals ausgeäthert. Durch Verdunsten des Äthers gewinnt man 0,7 g eines Öles, das sehr kurze Zeit mit Wasserdampf destilliert wird; es gehen so 0,5 g Diäthylessigsäure über, während im Kolben 0,2 g Diäthylmalonsäure zurückbleiben (Tab. IX).

Bei einem zweiten Versuch wurde 1 Mol. Diäthylamin zu 1 Mol. Anhydrid zugetropft. Die Verarbeitung der Flüssigkeit erfolgte wie im ersten Versuche. Es entstanden die gleichen Produkte, auch in derselben Ausbeute (Tab. X). Die Einwirkung von Diäthylamin in der Wärme kann also folgenderweise für die Hauptreaktion formuliert werden:

$$(C_7H_{10}O_3)_{12} + 12NH(C_2H_5)_2 = 12(C_2H_5)_2CHCON(C_2H_5)_2 + 12CO_2.$$

Versuche in der Kälte: Diäthylamin reagiert nicht wie Ammoniak. Es war immer ein Diamid von der Formel $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\!-\!N(C_2H_5)_2\\CO\!-\!N(C_2H_5)_2\end{matrix}$ nicht zu erhalten; es entsteht aber leicht eine Amidsäure von der Formel $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\COOH\end{matrix}$ und auch Diäthylmalonsäure. Aufser diesen zwei letztgenannten Produkten erhält man auch Diäthylacetdiäthylamid $(C_2H_5)_2CHCON(C_2H_5)_2$. Dieser Körper kann wohl durch Zersetzung der Diäthylmalondiäthylamidsäure entstehen:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\COOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\H\end{matrix} + CO_2$$

Die Hauptreaktion verläuft in folgendem Sinne:

$$(C_7H_{10}O_3)_{12} + 12HN(C_2H_5)_2 =$$

$$6\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\COOH\end{matrix} + 6\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\H\end{matrix} + 6CO_2$$

---

1) Patentanmeldung Nr. 127889.

Zu 7,5 g Diäthylamin ($2^1/_2$ Mol.) wurden unter Kühlung (mit Kältemischung) und fortwährendem Umrühren 5 g Anhydrid in kleinen Portionen zugesetzt. Das Gemisch wird dickflüssig und färbt sich intensiv braun. Es tritt auch Geruch nach Diäthylacetdiäthylamid auf. Wenn das Anhydrid gelöst ist, verdünnt man die Flüssigkeit vorsichtig mit wenig Wasser und schüttelt sie mehrmals mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird getrocknet und destilliert. Sie enthielt 2,3 g Diäthylacetdiäthylamid.

Die ausgeätherte Lösung wurde unter Kühlung angesäuert, mit Kochsalz ausgesalzen und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum blieben 2,9 g eines gelben Öles, das als ein Gemenge von Diäthylmalonsäure und Diäthylmalondiäthylamidsäure erkannt wurde (Tab. XI).

Um diese zwei Körper zu trennen, verfährt man immer folgenderweise: Das Öl wird mit wenig Wasser verdünnt und so lange mit Soda versetzt, bis es ganz gelöst ist. Man neutralisiert sehr sorgfältig mit Essigsäure, um die verseifende Wirkung des Alkalis zu beseitigen und dunstet die Lösung ein, anfangs auf dem Wasserbad, zuletzt im Vakuum. Wenn der Rückstand eine weifse wasserfreie Masse geworden ist, wäscht man ihn mit wenig absolutem Alkohol. Das Natriumsalz der Diäthylmalonsäure bleibt ungelöst und kann mit Salzsäure zerlegt werden. Die alkoholische Flüssigkeit aber wird mit wenig Salzsäure angesäuert und im Vakuum eingedunstet. Der ölige Rückstand wird mit warmem Chloroform extrahiert und durch dieses vom Kochsalz getrennt. Dampft man das Chloroform ein, so bleibt ein Öl, das, in viel Ligroin gelöst, beim langsamen Eindunsten des Lösungsmittels in langen Nadeln auskristallisiert. Es ist Diäthylmalondiäthylamidsäure, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CON(C_2H_5)_2 \\ COOH \end{matrix}$, die bei 88—90° schmilzt unter CO_2-Verlust und Bildung von Diäthylacetdiäthylamid. Sie ist leicht in Chloroform, Äther, Benzol oder Alkohol, schwerer in Ligroin und in Wasser löslich.

Analysen: 0,2438 g Subst. gaben 0,5500 g CO_2 und 0,2145 g H_2O.
0,1606 g Subst. gaben 9,5 cm^3 N bei 16° und 714 mm.

Ber. auf $C_{11}H_{21}O_3N$:	Gefunden:
C 61,34 %	61,52 %
H 9,76 %	9,77 %
N 6,51 %	6,51 %

Da die Reaktion unter grofser Wärmeentwicklung stattfindet, wenn man direkt Diäthylamin und Diäthylmalonsäureanhydrid aufeinander einwirken läfst, so verdünnte ich das Diäthylamin einmal mit Benzol und einmal mit Äther und setzte unter Kühlung das Anhydrid hinzu. Es schied sich bald ein Körper aus, ein Salz der Diäthylmalonsäure; die Hoffnung aber, nach dieser Methode kein Diäthyl-

Übersicht der Versuche.

Versuch	Substanz	Mol.-Zahl	Lösungsmittel	Temperatur	Diäthylmalonamid	Diäthylacetamid	Diäthylmalonamidsäure	Diäthylmalonsäure	Unverändertes Anhydrid
I	NH_3	$2^1/_2$	Wasser	0°	28 %	—	30,4 %	28,2 %	—
II	„	1	„	0°	15	—	12,2	40,2	14 %
III	„	2	„	0°	15,6	—	20,3	40,5	10
IV	NH_3 conc.	Überschufs	„	0°	17,2	—	27,0	45,2	—
V	„	„	„	65°	19	—	20,2	44,8	—
VI	NH_3	„	Benzol	5°	21	—	32,1	32,2	—
VII	„	1	„	5°	13	—	20	38,2	14
VIII	„	$2^1/_2$	Pyridin	0°	17,3	—	25,5	42,3	—
IX	Diäthylamin	$2^1/_2$	—	56°	—	67,6 %	—	5,4	—
X		1	—	56°	—	61,6	—	6,2	—
XI		$2^1/_2$	—	−10°	—	37,8	34,8	14,2	—
XII		1	Äther	−10°	—	28,2	20,2	40,1	—
XIII		1	Benzol	5°	—	21,7	24,5	42,3	—
XIV		$2^1/_2$	Wasser	0°	—	10,0	40,1	30,9	—

Versuch	Substanz	Mol.-Zahl	Lösungsmittel	Temperatur	Diäthylmalondiäthylamid	Diäthylacetdiäthylamid	Diäthylmalondiäthylamidsr.	Diäthylmalonsäure	Unverändertes Anhydrid

acetdiäthylamid als Zersetzungsprodukt zu bekommen, erfüllte sich nicht. Dieser Körper tritt also immer auf, selbst wenn man die Reaktion in sehr verdünnten Lösungen und weit unter 0° ausführt. Er scheint also wohl aus der Diäthylmalondiäthylamidsäure zu entstehen (Tab. XII, XIII).

In wässeriger Lösung: 7,5 g Diäthylamin werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und zu der gut abgekühlten Lösung nach und nach 5 g Anhydrid hinzugefügt. Es löst sich unter Braunfärbung. Man läfst noch eine Stunde in der Kälte stehen und äthert die Flüssigkeit aus, um etwas Diäthylacetdiäthylamid zu entfernen, säuert an und äthert wieder aus. In dieser ätherischen Lösung finden sich Diäthylmalondiäthylamidsäure und Diäthylmalonsäure, die auf die oben angegebene Weise getrennt werden. Die Ausbeute an Diäthylmalondiäthylamidsäure ist ziemlich gut. Sie beträgt ungefähr 40 % der Theorie (3 g) (Tab. XIV).

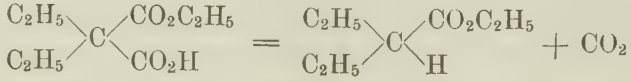
Einwirkung von Natriumalkoholat auf das hochmolekulare Diäthylmalonsäureanhydrid.

Das hochmolekulare Diäthylmalonsäureanhydrid löst sich schwer, aber unverändert in Alkohol auf; beim längeren Kochen liefert es aber Diäthylmalonester, Diäthylessigester und Diäthylmalonsäure. In gleicher Weise wird es durch Natriumalkoholat verändert, mit welchem die Reaktion leichter erfolgt.

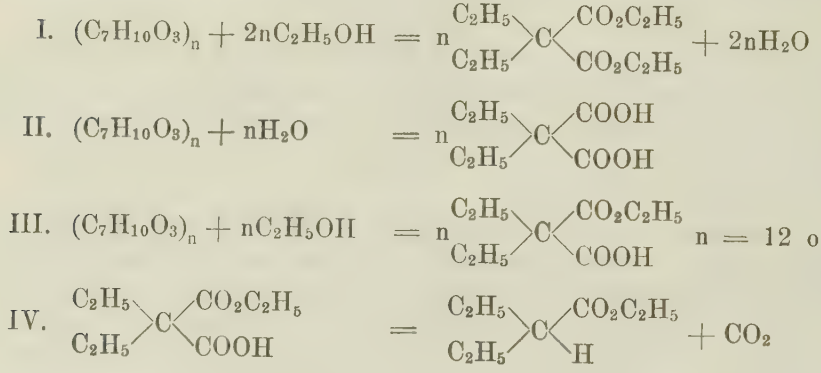
5 g rohes Anhydrid werden mit 30 ccm absolutem Alkohol in einem kleinen, mit Rückflufskühler verbundenen Kolben versetzt. Dann fügt man unter Kühlung 1 g Natrium hinzu. Das Anhydrid löst sich schnell auf. Man erwärmt dann sehr kurze Zeit auf dem Wasserbade und verdampft den überschüssigen Alkohol im Vakuum. Es bleibt ein öliger Rückstand, welcher in wenig Wasser aufgenommen und ausgeäthert wird. Die ätherische Flüssigkeit wird getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert. Bei 148—150° gehen 1,6 g Diäthylessigsäureester über und bei 220° 1 g Diäthylmalonester. Die ausgeätherte wässerige Lösung ist noch stark alkalisch. Sie wird mit Salzsäure angesäuert und wieder ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt eine kristallinische Masse zurück, der etwas Öl beigemengt ist. Man löst sie in wenig Soda und dunstet im Vakuum ein. Der feste Rückstand wird mit wenig wasserfreiem warmen Alkohol extrahiert.

Ungelöst bleibt das Natriumsalz der Diäthylmalonsäure (1,2 g). Der alkoholische Auszug wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten eine Flüssigkeit, die fraktioniert wird. Sie siedet bei 150°, aber unter CO_2-Verlust. Das Destillationsprodukt erweist sich als Diäthylessigsäureester (1,1 g).

Ich hatte also vorher Diäthylmalonestersäure[1]), die ein in Alkohol lösliches Natriumsalz gebildet hatte. Die Fraktionierung aber gab Diäthylessigsäure auf folgende Weise:



Die Einwirkung von Natriumalkoholat ist ganz analog der von Ammoniak; ich bekomme Diäthylmalonester, Diäthylmalonestersäure und Diäthylmalonsäure. Aufserdem Diäthylessigester, der wohl von einer Zersetzung der Diäthylmalonestersäure herrührt. Die vier Prozesse sind die folgenden:



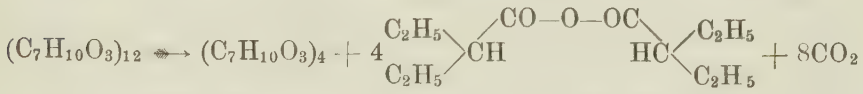
Über das Verhalten des hochmolekularen Diäthylmalonsäureanhydrides beim Erwärmen.

10 g rohes Anhydrid werden in wasserfreiem Benzol gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Es entweicht Kohlensäure wie die Prüfung mit Barytwasser zeigt. Nach einer halben Stunde destiliert man das Benzol im Vakuum ab. Der ölige Rückstand wird dann mit sehr wenig eines Gemisches von Äther und Essigäther behandelt. Es scheidet sich sofort ein weifser fester Körper ab. Er wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet; die Ausbeute beträgt 2 g. Der Körper erwies sich bei näherer Untersuchung als das tetramolekulare Anhydrid der Diäthylmalonsäure. Das Filtrat wird mit Äther verdünnt und über Nacht mit frisch ge-

1) Die Säure wurde bis jetzt nicht beschrieben.

glühtem Natriumsulfat getrocknet. Dann wird der Äther abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Es gehen bei 120° unter 12 mm Druck 4 g einer Flüssigkeit über, die bei gewöhnlichem Drucke bei 226—229° siedet. Es ist Diäthylessigsäureanhydrid. Eine Probe wurde mit conc. Ammoniak behandelt. Unter starker Erwärmung schied sich ein weifser kristallinischer Körper aus, der bei 105° schmolz und alle Eigenschaften des Diäthylessigsäureamids besafs.

In dem Destillierkolben blieb eine geringe Menge eines braunen Zersetzungsproduktes, das nicht weiter untersucht wurde. Die Zersetzung des Anhydrids in der Wärme erfolgt folgendermassen:



Tetramolekulares Diäthylmalonsäureanhydrid.

$(C_7H_{10}O_3)_4$

Es entsteht, wie gesagt, bei der Zersetzung des hochmolekularen Anhydrids und läfst sich aus Essigäther umkristallisieren. Es scheidet sich in schönen farblosen rhombischen Tafeln aus, die bei 220° schmelzen. Dabei entsteht etwas Kohlensäure und Diäthylessigsäureanhydrid, während der gröfste Teil der Substanz in den kälteren Teilen des Röhrchens wieder fest wird. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, leicht in kaltem Benzol und in kochendem Essigäther.

Analysen: 0,2277 g Subst. gaben 0,1467 g H_2O und 0,4914 g CO_2.
0,1972 g Subst. gaben 0,1260 g H_2O und 0,4269 g CO_2.

Ber. auf $C_7H_{10}C_3$:	Gefunden:	
C 59,15 %	58,87 %	59,04 %
H 7,03 %	7,16 %	7,10 %

Molekulargewichtsbestimmung: 0,5431 g Subst. gaben in 20,9 g Benzol gelöst eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von 0,228°. K = 50.

Ber. auf $(C_7H_{10}O_3)_4$ = 568. Gef.; 569,3.

0,3036 g Subst. in 20 g Benzol gelöst gaben eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von 0,139°. K = 50.

Ber. $(C_7H_{10}O_3)_4$ = 568. Gef.; 541,5.

Das Anhydrid ist also tetramolekular.

Verseifung des tetramolekularen Anhydrids: 1 g des Anhydrids wurde mit überschüssiger Kalilauge 1/1 stehen gelassen. Die Verseifung erfolgt sehr langsam und dauert ungefähr ein paar Tage. In der Wärme geht sie etwas schneller. Das Anhydrid geht quantitativ in Diäthylmalonsäure über.

Einwirkung von Ammoniak auf das tetramolekulare Anhydrid: 1 g des Anhydrids wurde mit überschüssigem conc. wässerigem Ammoniak behandelt. Die Einwirkung ist erst nach 24 Stunden (in der Kälte) beendet. Man filtriert von dem entstandenen Diäthylmalonamid (0,4 g = 36 %) ab, säuert das Filtrat an und äthert es aus. Der Ätherrückstand besteht aus einem Gemenge von Diäthylmalonamidsäure und Diäthylmalonsäure. Man behandelt es mit kaltem Wasser, wobei die Diäthylmalonamidsäure (0,45 g = 42 %) ungelöst bleibt. Aus der wässerigen Flüssigkeit gewinnt man durch Eindampfen Diäthylmalonsäure (0,2 g = 18 %). Das tetramolekulare Anhydrid reagiert mit Ammoniak träger, aber ganz in demselben Sinne wie das dodekamolekulare Anhydrid:

$$(C_7H_{10}O_3)_4 + 8NH_3 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO-NH_2 \\ CO-NH_2 \end{matrix} + 2\,\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CONH_2 \\ CO_2NH_4 \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO_2NH_4 \\ CO_2NH_4 \end{matrix}$$

Dodekamolekulares Dimethylmalonsäureanhydrid.

$(C_5H_6O_3)_{12}$

23,7 g Pyridin (3 Mol.) werden in 150 ccm Wasser gegossen und unter starker Kühlung 16,8 g Dimethylmalonylchlorid nicht zu langsam hinzugetropft. Man filtriert sofort den ausgeschiedenen weifsen Niederschlag ab und wäscht ihn gut zuerst mit Eiswasser, dann mit schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser und wieder mit Eiswasser. Der Körper wird dann auf Ton gepreſst und im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Das Dimethylmalonsäureanhydrid bildet ein schneeweifses Pulver, das bei 145—148° schmilzt. Es läfst sich nicht umkristallisieren und zieht rasch Feuchtigkeit an, die es in Diäthylmalonsäure verwandelt. Kohlensaure Alkalien verseifen es momentan. Mit wässerigem Ammoniak gibt es Dimethylmalonamid und Dimethylmalonsäure, aber keine Dimethylmalonamidsäure. Das dodekamolekulare Dimethylmalonsäureanhydrid ist unlöslich in Wasser und löst sich sehr schwer in Benzol und Äthylenbromid, in Äther gar nicht. Durch Kochen

mit Essigäther oder Benzol liefs sich kein neues Produkt isolieren wie beim Diäthylmalonsäureanhydrid. Es entweicht zwar Kohlensäure, in der Flüssigkeit findet sich etwas Dimethylmalonsäure, aber kein Dimethylessigsäureanhydrid.

Für die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen wurde der trockene Körper mehrmals mit wasserfreiem Äther gewaschen, um etwa beigemengte Säure zu entfernen und im Vakuum schnell vom Äther befreit. Man soll ihn sofort verwenden, denn wenn er feucht im Exsikkator steht, so wird er teilweise verseift.

0,2652 g Subst. gaben 0,5078 g CO_2 und 0,1312 g H_2O.

Ber. auf $C_5H_6O_3$:	Gefunden:
C 52,62 %	52,22 %
H 5,26 %	5,50 %

Molekulargewichtsbestimmungen: 0,1371 g Subst. gaben in 12 g Benzol eine Erniedrigung von 0,040°. K = 50.

Ber. auf $(C_5H_6O_3)_{12}$ = 1368. Gef.: 1428.

0,2225 g Subst. in 30 g Äthylenbromid gelöst gaben eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von 0,065°.

Ber. auf $(C_5H_6O_3)_{12}$ = 1368. Gef.: 1346.

Dieses Anhydrid erweist sich also auch als dodekamolekular. Seine geringe Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln erlaubte nicht, andere Bestimmungen auszuführen um zu sehen, ob er auch oktomolekular sein kann wie das Diäthylmalonsäureanhydrid.

Einwirkung von Pyridin auf Äthylmalonylchlorid.

Durch Behandeln von Äthylmalonylchlorid mit wässeriger Pyridinlösung nach der oben geschilderten Methode liefs sich ein Anhydrid der Äthylmalonsäure nicht gewinnen. Es war keine Ausscheidung eines neuen Körpers zu bemerken. Deshalb wurde eine Lösung von Pyridin und eine von Äthylmalonylchlorid in wasserfreiem Benzol hergestellt und die beiden Lösungen unter Kühlung gemischt.[1]) Dann wurden einige Tropfen Wasser unter kräftigem Schütteln hinzugesetzt. Die dicke braune Ausscheidung von salzsaurem Pyridin löste sich momentan auf, es trat Wärme auf, die man durch Kühlung unschädlich machen mufs. Die benzolische Lösung

1) Die Flüssigkeit wird tiefbraun gefärbt und es scheidet sich salzsaures Pyridin.

wird sofort vom Wasser getrennt. Sie wurde noch ein paar Mal mit Wasser gewaschen und über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Benzols im Vakuum hinterbleibt ein gelbliches Öl, das nicht zu reinigen ist. Es enthält öfters Äthylmalonsäure, auch Chlor, öfters etwas Pyridin. Will man es zur Reinigung mit Alkalien oder Säuren behandeln, so löst sich das ganze Produkt auf, ohne einheitliche Zersetzungsprodukte zu geben. Analysen konnten auch nicht ausgeführt werden.

Einwirkung von Malonylchlorid auf Pyridin.

Malonylchlorid mit wässeriger Pyridinlösung behandelt gibt keine Ausscheidung eines unlöslichen Körpers. Darum mufste ich wieder in indifferenten Lösungsmitteln meine Versuche anstellen.

Zu einer Lösung von 4 g Pyridin in 10 g Benzol läfst man unter Kühlung eine Lösung von 2 g Malonylchlorid hinzutropfen. Es bildet sich ein voluminöser brauner Niederschlag. Man dekantiert dann das Benzol, das beim Eindunsten keinen nennenswerten Rückstand hinterläfst, und versetzt die Masse mit etwas Wasser. Salzsaures Pyridin geht in Lösung und ein braunes Pulver bleibt zurück. Es wird mit Wasser, verd. Säuren und wieder mit Wasser gewaschen.

Beim Extrahieren des Pulvers mit Xylol geht ein Teil in Lösung und bleibt beim Verdunsten der Lösung als gelbbraunes kristallinisches Pulver zurück. Das Produkt schmilzt bei 190—195° unter Zersetzung und gibt bei der Analyse ganz verschiedene Werte: C = 43,83, H = 1,87, C = 48,02, H = 2,3 %. Der Rest des rotbraunen Pulvers, der nicht vom Xylol gelöst worden war, löste sich nur in Alkalien und in starken Säuren unter tiefbrauner Färbung. Dieses Gemenge gab auch verschiedene Werte: C = 48,85, H = 2,62, C = 55,92, H = 2,95. Es verkohlt bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen.

Ich konnte diese Körper nicht als identisch mit den von Diels und Wolf[1]) als Polymere des Kohlensuboxyds beschriebenen betrachten, da sie im Gegensatz zu diesen Polymeren Wasserstoff enthalten. Dagegen nähern sie sich in ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten (Unschmelzbarkeit, Löslichkeit in Alkalien) dem von Leuchs[2]) als Nebenprodukt beim Erhitzen von Malonesterchlorid erhaltenen Körper, der die Prozentenformel C = 50,00, H = 2,3 % besafs.

1) Ber. 39, 690 [1906].
2) Ber. 39, 2641 [1906].

Lebenslauf.

Ich, Heinrich von Diesbach, wurde als Sohn des Herrn Grafen Maximilian von Diesbach in Romont, Kanton Freiburg in der Schweiz, am 15. Mai 1880 geboren.

Nach Absolvierung (baccalaureat des lettres) der französischen humanistischen Abteilung des Kantonalgymnasiums „Collège Saint Michel Fribourg“ studierte ich Chemie, zuerst fünf Semester an der Universität Freiburg in der Schweiz, während welcher Zeit ich auch meiner Militärdienstpflicht genügte. Im April 1902 trat ich in die anorganische Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums München, Juni 1903 unterzog ich mich dem Verbandsexamen, im Januar 1905 dem Doktorandum und begann dann unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Einhorn die vorliegende Arbeit „Über Derivate substituierter Malonsäuren“, welche vier Semester in Anspruch nahm.